

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-296822

(43) 公開日 平成7年(1995)11月10日

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

F I

H01M 6/18

E

C08G 65/08

NQD

H01B 1/06

A

審査請求 未請求 請求項の数30 O L (全11頁)

(21) 出願番号 特願平6-306679

(22) 出願日 平成6年(1994)12月9日

(31) 優先権主張番号 2 1 1 1 0 4 9

(32) 優先日 1993年12月9日

(33) 優先権主張国 カナダ (C A)

(71) 出願人 591117930

ハイドロケベック

カナダ エイチ2ゼット 1エイ4 ケベ
ック モントリオール プールパール ル
ネーレベスク ウエスト 75

(72) 発明者 ポールエティエンヌ アルベ

カナダ国 ジェイ3ワイ 8シー2 ケベ
ック サンユーベール サンユーベール
ミロ 764

(74) 代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外5名)

最終頁に続く

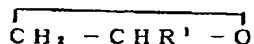
(54) 【発明の名称】 エチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドと置換オキシランとの共重合体、その製造方法およびその共重合体を用いたイオン導電性物質

(57) 【要約】

【目的】 エチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドと、架橋性反応機能を有する置換オキシランとの共重合体を提供する。

【構成】 エチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドと、鎖が基本的に $-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O}-$ 単位および／または $-\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{O}-$ 単位、ならびに $-\text{CH}_2 - \text{CHR}^1 - \text{O}-$ 単位からなる次式

【化1】

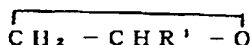


で示す置換したオキシランとの共重合体であって、式中、 R^1 が $\text{CHR}^2 = \text{CR}^3 - \text{X} - \text{O} - (\text{CH}_2)_n -$ 基を示し、この式中、 R^2 が CH_3 、または H で、 R^3 が H 、 F 、 Φ または $\Phi - \text{CH} = \text{CH}$ であり、 X が電子吸引性基で、 n が $0 \leq n \leq 4$ であり、さらに置換基 R^1 を1つの単位から他の単位に変化させることができるエチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドと置換オキシランとの共重合体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドと、鎖が基本的に $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 単位および／または $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$ 単位、ならびに $-\text{CH}_2-\text{CHR}'-\text{O}-$ 単位からなる次式

【化1】



で示す置換したオキシランとの共重合体であって、式中、 R' が $\text{CHR}^2=\text{CR}^3-\text{X}-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ 基を示し、この式中、 R^2 が CH_3 または H で、 R^3 が H 、 F 、 Φ または $\Phi-\text{CH}=\text{CH}$ 、 X が電子吸引性基で、 n が $0 \leq n \leq 4$ であり、さらに置換基 R' を1つの単位から他の単位に変化させることができることを特徴とするエチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドと置換オキシランとの共重合体。

【請求項2】 数平均分子量が20,000以上、さらに特に100,000以上であることを特徴とする請求項1に記載の共重合体。

【請求項3】 X を CO 、 Φ および $\Phi-\text{CO}$ よりなる群から選択したことを特徴とする請求項1に記載の共重合体。

【請求項4】 遊離基 R' を $\Phi-(\text{CH}=\text{CH})_s-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\Phi-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\Phi-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $\Phi-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $\text{F}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\Phi-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ および $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-$ よりなる群から選択したことを特徴とする請求項3に記載の共重合体。

【請求項5】 $-\text{CH}_2-\text{CHR}'-\text{O}-$ 単位の含量が0.05~10モル%であることを特徴とする請求項1に記載の共重合体。

【請求項6】 共重合体鎖が、 $-\text{CH}_2-\text{CHR}'-\text{O}-$ 単位を追加して含み、式中 R' が炭素-炭素二重結合を含まない基であり、置換基 R' を1つの単位から他の単位に変化させることができることを特徴とする請求項1に記載の共重合体。

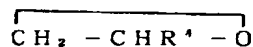
【請求項7】 基 R' をアルキル基、好ましくは1~16個の炭素原子を有するアルキル基よりなる群から；アルコキシ基よりなる群から、好ましくは $-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_3$ 基で、式中 $0 \leq n \leq 4$ 、 $1 \leq m \leq 4$ および $0 \leq p \leq 20$ よりなる群から；アルキル（ペルフルオロアルキル スルホニル）エーテル基よりなる群から、好ましくはアルキル（ペルフルオロアルキル スルホニルのハライド）エーテルおよびアルキル（ペルフルオロアルキル スルホネート）エーテルよりなる群から；負電荷がカルボアニオンであるビス（トリフルオロメチルスルホニル）メチリド $-\text{C}-$

$(\text{SO}_2-\text{CF}_3)_2\text{M}$ 、式中 M は陽子または金属陽イオン、好ましくは一価の金属の陽イオン、またはアンモニウム陽イオン、グアニジウム陽イオンもしくはアミジニウム陽イオンのような有機陽イオンを示す、によりもたらされるイオン透過性官能基を結合した基よりなる群から；一般式 $-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CF}_2)_q-\text{CF}(\text{C}(\text{F}_3)_{p+1})-\text{SO}_2-\text{X}'$ を有し、式中 $\text{X}' = \text{F}$ 、 Cl 、 Br または OM で、式中 $0 \leq q \leq 4$ の基よりなる群から、基 $-\text{CH}_2-\text{C}-(\text{SO}_2-\text{CF}_3)_s\text{M}$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\Phi-\text{CO}-\text{C}-(\text{SO}_2-\text{CF}_3)_s\text{M}$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-\text{C}-(\text{SO}_2-\text{CF}_3)_s\text{M}$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\Phi-\text{SO}_2-\text{C}-(\text{SO}_2-\text{CF}_3)_s\text{M}$ および $-(\text{CH}_2)_n-\text{SO}_2-\text{C}-(\text{SO}_2-\text{CF}_3)_s\text{M}$ で、式中 $1 \leq s \leq 16$ 、 M は陽子または金属陽イオンを示し、好ましくは一価の金属の陽イオン、またはアンモニウム陽イオン、グアニジウム陽イオンもしくはアミジニウム陽イオンのような有機陽イオンを示す基よりなる群から選択したことを特徴とする請求項6に記載の共重合体。

【請求項8】 $-\text{CH}_2-\text{CHR}'-\text{O}-$ 単位の割合が2~30モル%であることを特徴とする請求項6に記載の共重合体。

【請求項9】 エチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドと、【化1】で示す構造を有する少なくとも1種のオキシラン、および次式

【化2】



で示す、式中 R' が基 $\text{CHR}^2=\text{CR}^3-\text{X}-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ を示し、この式中、 R^2 が CH_3 または H で、 R^3 が H 、 F 、 Φ または $\Phi-\text{CH}=\text{CH}$ で、さらに X が電子吸引性基で、 n が $0 \leq n \leq 4$ であり；さらに R' を架橋性官能基を含まない基から選択する場合がある少なくとも1種のオキシランとを共重合化することにより共重合体を製造するにあたり、共重合化を60℃未満の温度で開始剤および共開始剤を含むバンデンベルグ触媒の存在下に行うことを特徴とする共重合体の製造方法。

【請求項10】 置換基 R' をアルキル基よりなる群から、好ましくは1~16個の炭素原子を有するアルキル基よりなる群から、またはアルコキシ基よりなる群から、特に $-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_3$ 基で、式中 $0 \leq n \leq 4$ 、 $1 \leq m \leq 4$ および $0 \leq p \leq 20$ よりなる群から、またはアルキル（ペルフルオロアルキル スルホニル）エーテル基よりなる群から、好ましくはアルキル（ペルフルオロアルキル スルホニルのハライド）エーテル、およびアルキル（ペルフルオロアルキル スルホネート）エーテル基よりなる群から、または負電荷がカルボアニオンであるビス（トリフルオロメチルスルホニル）メチリド $-\text{C}-(\text{SO}_2-\text{CF}_3)_2\text{M}$ 、式中 M は陽子または金属陽イオン、好まし

くは一価の金属の陽イオン、またはアンモニウム陽イオン、グアニジニウム陽イオンもしくはアミジニウム陽イオンのような有機陽イオン、によりもたらされるイオン透過性官能基を結合した基よりなる群から選択したことを特徴とする請求項 9 に記載の共重合体の製造方法。

【請求項 11】 開始剤がトリアルキルアルミニウム型の化合物またはジアルキル亜鉛またはジアリール亜鉛型化合物よりなる群から選択した有機金属化合物であることを特徴とする請求項 9 に記載の方法。

【請求項 12】 共開始剤が水であり、希釈剤としてジエチルエーテルの存在する場合があることを特徴とする請求項 9 に記載の方法。

【請求項 13】 反応混合物にキレート剤を含むことを特徴とする請求項 9 に記載の方法。

【請求項 14】 温度を 50℃～60℃に維持することを特徴とする請求項 9 に記載の方法。

【請求項 15】 【化 1】 で示すオキシランをグリシジル アクリレートおよびグリシジル メタクリレートよりなる群から選択することを特徴とする請求項 9 に記載の方法。

【請求項 16】 【化 2】 で示すオキシランをメチルグリシジルエーテルおよびメチルオキシランよりなる群から選択することを特徴とする請求項 9 に記載の方法。

【請求項 17】 単量体および用いる溶媒の水分および不純物含量が 100ppm 以下であり、さらに重合反応に用いる反応器が水分および不純物の痕跡量も含まないことを特徴とする請求項 9 に記載の方法。

【請求項 18】 鎖が基本的に $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 単位および/または $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$ 単位、ならびに $-\text{CH}_2-\text{CHR}'-\text{O}-$ 単位で、式中 R' は遊離基 $\text{CHR}^3=\text{CR}^2-\text{X}-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ を示し、この式中で R^2 は CH_3 または H を示し、 R^3 は H 、 F 、 Φ または $\Phi-\text{CH}=\text{CH}$ を示し、さらに X は電子吸引性基を示し、 n は $0 \leq n \leq 4$ であり、置換基 R' は 1 つの単位から他の単位に変化させるとができ、さらに $-\text{CH}_2-\text{CHR}'-\text{O}-$ 単位、式中 R' は炭素-炭素二重結合を含まない基であり、置換基 R' を 1 つの単位から他の単位に変化させることができるものを含む場合がある共重合体からなることを特徴とするイオン導電性高分子物質。

【請求項 19】 共重合体の数平均分子量が 20,000 以上、好ましくは 100,000 以上であることを特徴とする請求項 18 に記載のイオン導電性物質。

【請求項 20】 10 重量%未満の溶媒または可塑剤を含み、さらに $-\text{CH}_2-\text{CHR}'-\text{O}-$ 単位含量が 0.05～1 モル%であることを特徴とする請求項 18 に記載のイオン導電性物質。

【請求項 21】 10～80 重量%未満の溶媒または可塑剤を含み、さらに $-\text{CH}_2-\text{CHR}'-\text{O}-$ 単位含量が 5～10 モル%であることを特徴とする請求項 18 に記載の

イオン導電性物質。

【請求項 22】 共重合体中で容易に分離し得る少なくとも 1 種の塩を追加して含むことを特徴とする請求項 18 に記載のイオン導電性物質。

【請求項 23】 塩を式 $(1/aA)^+ Y^-$ 、式中 A^{+} は金属陽イオン、アンモニウム、アミジニウムまたはグアニジニウム型の有機陽イオンを示し、 a は陽イオン A^{+} の価数であり、 Y^- は非局在化電子電荷を有する陰イオンを示し、好ましくは Br^- 、 ClO_4^- 、 AsF_6^- 、 R_fSO_3^- 、 $(\text{R}_f\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ (R_fSO_2) $_2\text{C}^-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_{(6-x)}-(\text{CO}(\text{CF}_3\text{SO}_2))_2\text{C}^-$ 、または $\text{C}_6\text{H}_{(6-x)}-(\text{SO}_2(\text{CF}_3\text{SO}_2))_2\text{C}^-$ 、であり、式中 R_f はペルフルオロアルキルまたはペルフルオロアリール基を示し、 $1 \leq x \leq 4$ である、で示す塩よりなる群から選択したことを特徴とする請求項 22 に記載の物質。

【請求項 24】 共重合体が、化学開始剤が存在することがある、光化学または熱による方法により実施された架橋遊離基網状体からなることを特徴とする請求項 18 に記載のイオン導電性物質。

【請求項 25】 $-\text{CH}_2-\text{CHR}'-\text{O}-$ 単位含量を 3～5 重量%にして、1 種の不飽和結合を含むイオン化合物の R' の反応性官能基にグラフトさせたことを特徴とする請求項 18 に記載のイオン導電性物質。

【請求項 26】 共重合体が $-\text{CH}_2-\text{CHR}'-\text{O}-$ 単位を含み、基の R' はイオン性基を有しさらに一般式 $-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CF}_2)_q-\text{CF}(\text{C}_6\text{F}_{2x+1})-\text{SO}_2\text{OM}$ 、式中 $0 \leq q \leq 4$ の基から；基 $-\text{CH}_2-\text{C}-(\text{SO}_2-\text{CF}_3)_2\text{M}$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\Phi-\text{C}-\text{O}-\text{C}-(\text{SO}_2-\text{CF}_3)_2\text{M}$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{C}-\text{O}-\text{C}-(\text{SO}_2-\text{CF}_3)_2\text{M}$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\Phi-\text{SO}_2-\text{C}-(\text{SO}_2-\text{CF}_3)_2\text{M}$ および $-(\text{CH}_2)_n-\text{SO}_2-\text{C}-(\text{SO}_2-\text{CF}_3)_2\text{M}$ で、式中 $1 \leq s \leq 16$ 、 M は陽子または金属陽イオンを示し、好ましくは一価の金属の陽イオン、さらに特にアルカリ金属の陽イオン、またはアンモニウム陽イオン、グアニジニウム陽イオンもしくはアミジニウム陽イオンのような有機陽イオンを示す基よりなる群から選択し、 $-\text{CH}_2-\text{CHR}'-\text{O}-$ 単位含量を好ましくは 2～30 モル%としたことを特徴とする請求項 18 に記載のイオン導電性物質。

【請求項 27】 電解質および/または少なくとも 1 種の電極がイオン導電性高分子物質からなり、この高分子物質が共重合体を含み、ただし、基本的に鎖が $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 単位および/または $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$ 単位、ならびに $-\text{CH}_2-\text{CHR}'-\text{O}-$ 単位で、式中 R' は $\text{CHR}^3=\text{CR}^2-\text{X}-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ を示し、この式中で R^2 は CH_3 または H で、 R^3 は H 、 F 、 Φ または $\Phi-\text{CH}=\text{CH}$ であり、さらに X は電子吸引性基を示し、 n は $0 \leq n \leq 4$ であり、

基 R^1 は1つの単位から他の単位に変化させるとがで、さらに可能なら $-CH_2-$ 、 $-CHR^1-$ 、 $-O-$ 単位、ただし、式中遊離基 R^1 はイオン性基を有しさらに一般式 $-CH_2-$ 、 $-O-(CF_2)_q-$ 、 $-CF(C, F_{2, \dots, q})-SO_2$ 、 X^1 で、式中 $X^1 = F, Cl, Br$ または OM で、 $0 \leq q \leq 4$ の基から、基 $-CH_2-$ 、 $-C(SO_2-CF_3)_2$ 、 M 、 $-CH_2-$ 、 $-O-CO-\Phi-CO-C-$ 、 $(SO_2-CF_3)_2$ 、 M 、および $-(CH_2)_s-$ 、 $-SO_2-C(SO_2-CF_3)_2$ 、 M で、式中 $1 \leq s \leq 16$ 、 M は陽子または金属陽イオンを示し、好ましくは一価の金属の陽イオン、さらに特に、アルカリ金属の陽イオン、またはアンモニウム陽イオン、グアニジニウム陽イオンもしくはアミジニウム陽イオンのような有機陽イオンである基から選択した、これらに単位からなる共重合体であることを特徴とする一次または二次電気化学電池。

【請求項28】 固形重合体電解質および/または少なくとも1種の電極が共重合体を含むイオン導電性物質からなり、固形重合体電解質により相互に分離される負極および正極を含む電気化学的発生機であって、鎖が基本的に $-CH_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-O-$ 単位および/または $-CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-O-$ 単位、ならびに $-CH_2-$ 、 $-CHR^1-$ 、 $-O-$ 単位で、式中 R^1 は $CHR^2 = CR^2 - X - O - (CH_2)_n$ 、 $-$ 基を示し、この式中で R^2 は CH_3 、または H で、 R^2 は H, F, Φ または $\Phi-CH=CH$ であり、さらに X は電子吸引性基を示し、 n は $0 \leq n \leq 4$ であり、置換基 R^1 は1つの単位から他のものに変化させるとができ、さらに可能なら $-CH_2-$ 、 $-CHR^1-$ 、 $-O-$ 単位、ただし、式中遊離基 R^1 はイオン性基を有しさらに一般式 $-CH_2-$ 、 $-O-(CF_2)_q-$ 、 $-CF(C, F_{2, \dots, q})-SO_2$ 、 X^1 で、式中 $X^1 = F, Cl, Br$ または OM 、 $0 \leq q \leq 4$ の基よりなる群から、基 $-CH_2-$ 、 $-C(SO_2-CF_3)_2$ 、 M 、 $-CH_2-$ 、 $-O-CO-\Phi-CO-C-$ 、 $(SO_2-CF_3)_2$ 、 M 、 $-(CH_2)_s-$ 、 $-CO-C-$ 、 $(SO_2-CF_3)_2$ 、 M 、 $-CH_2-$ 、 $-O-CO-\Phi-SO_2-C-$ 、 $(SO_2-CF_3)_2$ 、 M 、および $-(CH_2)_s-$ 、 $-SO_2-C-$ 、 $(SO_2-CF_3)_2$ 、 M で、式中 $1 \leq s \leq 16$ 、 M は陽子または金属陽イオンを示し、好ましくは一価の金属の陽イオン、さらに特に、アルカリ金属の陽イオン、またはアンモニウム陽イオン、グアニジニウム陽イオンもしくはアミジニウム陽イオンのような有機陽イオンである基から選択した、これらの単位からなる共重合体であることを特徴とする電気化学的発生機。

【請求項29】 電解質が溶媒の添加により可塑性したイオン導電性物質であることを特徴とする請求項28に記載の発生機。

【請求項30】 エレクトロクロムシステム、光変調、膜ピックアップにおける選択膜または基準膜を調節するためのシステムを、共重合体を含むイオン導電性高分子物質により調製するにあたり、基本的に $-CH_2-$ 、 $-CH$

、 $-O-$ 単位および/または $-CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-O-$ 単位、 $-CH_2-$ 、 $-CHR^1-$ 、 $-O-$ 単位で、式中 R^1 は $CHR^2 = CR^2 - X - O - (CH_2)_n$ 、 $-$ 基を示し、式中 R^2 は CH_3 、または H であり、 R^2 は H, F, Φ または $\Phi-CH=CH$ であり、さらに X は電子吸引性基を示し、 $0 \leq n \leq 4$ であり、さらに可能なら $-CH_2-$ 、 $-CHR^1-$ 、 $-O-$ 単位、式中基 R^1 はイオン性基を有しさらに一般式 $-CH_2-$ 、 $-O-(CF_2)_q-$ 、 $-CF(C, F_{2, \dots, q})-SO_2$ 、 OM で、式中 $0 \leq q \leq 4$ の基よりなる群から；基 $-CH_2-$ 、 $-C-$ 、 $(SO_2-CF_3)_2$ 、 M 、 $-CH_2-$ 、 $-O-CO-\Phi-CO-C-$ 、 $(SO_2-CF_3)_2$ 、 M 、 $-(CH_2)_s-$ 、 $-CO-C-$ 、 $(SO_2-CF_3)_2$ 、 M 、 $-CH_2-$ 、 $-O-CO-\Phi-SO_2-C-$ 、 $(SO_2-CF_3)_2$ 、 M および $-(CH_2)_s-$ 、 $-SO_2-C-$ 、 $(SO_2-CF_3)_2$ 、 M で、式中 $1 \leq s \leq 16$ 、 M は陽子または金属陽イオンを示し、好ましくは一価の金属陽イオン、さらに特に、アルカリ金属の陽イオン、またはアンモニウム陽イオン、グアニジニウム陽イオンもしくはアミジニウム陽イオンのような有機陽イオンである基から選択した単位からなる共重合体であることを特徴とする調製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドと少なくとも1つの、遊離基プロセスにより架橋性である官能基を有する、置換されたオキシランとの共重合体、それらの製造方法ならびに良好な機械的特性、良好な陽イオン導電性ならびにリチウムおよびナトリウムのようなアルカリ金属を用いて作動する発生機の電極と良好な化学的適合性を有する固形電解質を製造するのに、その共重合体を用いることに関する。

【0002】

【従来の技術】 異種原子を有する溶媒和重合体に塩を溶解させることにより得る重合体電解質が知られている。溶媒がポリオキシエチレンまたはエチレンオキシドの共重合体であるかか電解質は、例えば、欧州特許出願公開第013199号明細書（＝米国特許出願公開第4303748号明細書）に開示されている。これらの重合体電解質は、特に、電気化学的発生機、光変調(modulating light)のシステム（欧州特許出願公開第253713号明細書＝米国特許出願公開第4844591号明細書）、例えば選択的なまたは基準膜用のピックアップ（仏国特許出願第83.09602号明細書）の分野では、種々の用途を有する。

【0003】 重合体電解質を調製するのに用いる重合体の将来的改良を促進するために種々の研究が行われている。したがって、重合体に新しい機能が付与できる反応性官能基が導入された。これらの新しい機能により重合体の化学的挙動を改良しあるいは形成後の機械的特性を改善するために重合体を架橋することができる。例え

ば、仏国特許出願公開第2563382号明細書には、電解質または電極を製造するのに共重合体を用いることが開示されており、前記共重合体はエチレンオキシド単位および、アルケニル基、例えば置換基 $-O-CH=CH_2$ または $-CH_2-O-CH_2-CH=CH_2$ を含む置換基を有するオキシラン単位を含み、置換したオキシラン単位のモル%は30%未満である。しかし、ビニルまたはアリール型不飽和は遊離基重合においてあまり反応性ではなく、架橋を与えるのに用いる不飽和の量はしばしば3~5モル%である。結果として、共重合体の架橋は緩徐で架橋後に、無視できない量の、反応しなかった二重結合がかなり残り、やがて電気化学的発生機内で変化することがある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明はエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドと少なくとも1つの、遊離基プロセスに対し架橋性である官能基を有する、置換されたオキシランとの共重合体を提供することを目的とし、これによりポリ(オキシアルキレン)型の既知共重合体から得られた物質と比較して優れた機械的

10

20

【0005】

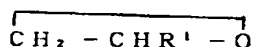
【課題を解決するための手段】この目的のため、エチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドと、架橋性反応機能を有する置換されたオキシランとの共重合体を提供することが本発明の目的である。また前記共重合体を製造するための方法を提供することも本発明の目的である。さらに、前記共重合体を含むイオン導電性物質を提供することも本発明の目的である。最後に、イオン導電性物質を種々の用途に提供することも本発明の目的である。

30

【0006】本発明の共重合体はエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドと、鎖が基本的に $-CH_2-CH_2-O-$ 単位および/または $-CH_2-CH(CH_2)-O-$ 単位、および $-CH_2-CHR'-O-$ 単位からなる次式で示す置換したオキシランであり、

40

【化3】



式中、 R' は基 $CHR^3=CR^2-X-O-(CH_2)_n-$ を示し、この式中で R^2 は CH_3 または H を示し、 R^3 は H 、 F 、 Φ または $\Phi-CH=CH$ を示し、さらに X は Π 電子の局在化を促進することができ遊離基重合の速度を増加させる電子吸引性基を示し、 n は $0 \leq n \leq 4$ であり、置換基 R' は1つの単位から他の同様な高分子鎖に変化させることができることを特徴とする。 X は C

50

O 、 Φ 、 $\Phi-CO$ のような基の中から選択することができる。 $n=1$ の基 R' は特に好ましくこれらのうち引用することができるのは： $CH_2=CH-CO-O-CH_2-$ 、 $-CH_2=CH-CO-O-CH_2-$ 、 $F-CH=CH-CO-\Phi-O-(CH_2)-$ 、 $CH_2=CH-\Phi-O-(CH_2)-$ 、 $CH_2=CH-\Phi-CO-O-(CH_2)-$ 、 $\Phi-CH=CH-CO-O-(CH_2)-$ または $\Phi-(CH=CH)-CO-O-CH_2-$ である。置換したオキシランはグリシジルメタクリレートまたはグリシダルアクリレートから選択する。

【0007】本発明の共重合体を重合体電解質の調製に用いる場合、 $-CH_2-CHR'-O-$ 単位の含量は約10モル%未満が好ましい。実際には、基 R' の二重結合、特にアクリレートまたはメタクリレート型の基は、遊離基重合の条件下容易に架橋しさらに、架橋核の数を減少させる際、共重合体中のその含量を制限することが好ましい。重合体電解質がわずかにしかなくあるいは溶媒により全く膨潤しない場合、共重合体の $-CH_2-CHR'-O-$ 単位の含量は0.05~1モル%が好ましい。共重合体を溶媒により膨潤した状態で用いる場合、溶媒含量は10重量%より高く、 $-CH_2-CHR'-O-$ 単位の含量は10モル%までが適切である。エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、DMSO、アセトニトリル、ジメトキシエタンまたはそれらの混合物が適切な溶媒である。

【0008】本発明の共重合体には、その鎖内で、追加の $-CH_2-CHR'-O-$ 単位が含まれ、式中 R' は炭素-炭素二重結合を含まない基であり、置換基 R' を同様の高分子鎖中で1つの単位から他の単位に変化させることができる。 $-CH_2-CHR'-O-$ 単位は置換基 R' を有する単位と同様に共重合体の結晶化度を減少し、架橋核の数を制限する。これらは追加して種々の官能基、例えば、イオン透過性基を導入することができる。

【0009】基 R' はアルキル基、好ましくは1~16個の炭素原子を有するアルキル基、特に好ましくは1~8個の炭素原子を有するアルキル基から選択することができる。

【0010】さらに基 R' はアルコキシ基、例えば、 $-(CH_2)_n-O-(CH_2)_m-O-$ 、 $-CH_2$ 基で、式中 $0 \leq n \leq 4$ 、 $1 \leq m \leq 4$ および $0 \leq p \leq 20$ であり；好ましくは $n=1$ 、 $m=2$ および $0 \leq p \leq 8$ から選択することができる。

【0011】また基 R' はアルキル(ペルフルオロアルキル スルホニル)エーテル基、さらに特にアルキル(ペルフルオロアルキル スルホニルのハライド)エーテルおよびアルキル(ペルフルオロアルキル スルホネート)エーテル中から選択することができる。実施例では、一般式 $-CH_2-O-(CF_2)_n-CF_3$ 、 $-CF_2(CF_2)_n-CF_3$

, F_2, \dots) $-SO_2$ X' を有し、式中 $X' = F, Cl, Br$ または OM で、 M は陽子または金属陽イオン、好ましくは一価の金属の陽イオン、もしくは特にアルカリ金属の陽イオン、またはアンモニウム陽イオン、グアニジニウム陽イオンもしくはアミジニウム陽イオンのような有機陽イオンであり、式中 $0 \leq q \leq 4$ 、好ましくは $q = 0$ または 1 、また $0 \leq r \leq 4$ 、好ましくは $0 \leq r \leq 3$ である。好ましい基には、基 $-CH_2-O-CF_2-CF_2-SO_2 X'$ 、 $-CH_2-O-CF_2-CF(CF_3)-SO_2 X'$ および $-CH_2-O-CF_2-SO_2 X'$ が含まれる。

【0012】また基 R' は陰電荷がビス(トリフルオロメチルスルホニル)メチリド $-C(SO_2-CF_3)_2$ 、 M カルボアニオンによりもたらされるイオン透過性官能基を有する基中から選択することができる。これらの基中には、 $-CH_2-C(SO_2-CF_3)_2-M$ 、 $-CH_2-O-CO-\Phi-CO-C(SO_2-CF_3)_2-M$ 、 $-(CH_2)_s-CO-C(SO_2-CF_3)_2-M$ 、 $-CH_2-O-CO-\Phi-SO_2-C(SO_2-CF_3)_2-M$ および $-(CH_2)_s-SO_2-C(SO_2-CF_3)_2-M$ が含まれ、式中 $1 \leq s \leq 16$ 、好ましくは $0 \leq s \leq 8$ であり、 M は陽子または金属陽イオンを示し、好ましくは一価の金属の陽イオン、さらに特にアルカリ金属の陽イオン、またはアンモニウム陽イオン、グアニジニウム陽イオンもしくはアミジニウム陽イオンのような有機陽イオンである。基 $-CH_2-C(SO_2-CF_3)_2-M$ 、 $-(CH_2)_s-CO-C(SO_2-CF_3)_2-M$ および $-(CH_2)_s-SO_2-C(SO_2-CF_3)_2-M$ が特に好ましい。これらの $-CH_2-CHR'-O-$ 置換オキシラン単位の割合はこの重合体を乾燥状態で用いる場合、0.5~4モル%、さらに特に0.5~10モル%が好ましく、さらに重合体を適切な溶媒で膨潤させる場合には0.5~6モル%が好ましい。

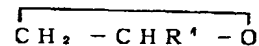
【0013】本発明の極めて高い、すなわち20,000より高い、好ましくは100,000より高い数平均分子量の共重合体は置換基 R' に存在する架橋性官能基により架橋することができる。これらの架橋性官能基は置換基 R' に電子吸引性基が存在するため極めて活性が高く、共重合体の架橋性官能基は極く少量で十分である。これらの特徴により機械的特性、さらに例えば、耐透過性がかなり増加するとともに、ガラス転移温度 T_g を増加させる過剰な数の架橋性官能基により、イオン導電性の減少を防止することができる。さらに、高平均分子量と少量(例えば、1モル%未満)でも容易に架橋する官能基を組み合わせることにより、発生機の電極と本発明の共重合体を含む電解質との適合性を改良することができる。実際には、本発明により電極中の、高分子鎖の末端官能基、合成の開始剤、アルカリ金属に対し鋭敏な架橋性官能基または電極中で拡散することができる低分子量の重合体の

ような、化学的反應基の濃度および移動性を制限することができる。

【0014】本発明の重合体の機械的特性を架橋により改良することができる。本発明の電気化学的発生機用共重合体の機械的、電気的および化学的特性から、数平均分子量 M_n は20,000より高いのが、さらに100,000より高いのが好ましい。これら共重合体の遊離基架橋は化学的開始剤が存在することがある光化学または熱による方法により、機械特性の増加を最大にし(高い機械的流れ抵抗および延伸速度)さらに極めて少量の架橋性官能基でもイオン導電性をほとんど損なわせないで速やかに実施することができる。

【0015】本発明の共重合体はエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシド、〔化3〕の構造を有する少なくとも1種のオキシランと、次式

〔化4〕



の構造を有する少なくとも1種のオキシランで、式中 R' および R'' は上述の意味を有するオキシランを含むことがある物質を共重合し、前記方法は共重合をバンデンベルグ(Vandenberg)触媒の存在下に60℃以下の温度で実施することを特徴とする。

【0016】本発明の共重合体の調製に用いることができる〔化3〕で表されるオキシランには、グリシジルアクリレートおよびグリシジルメタクリレートが含まれる。グリシジルアクリレートおよびグリシジルメタクリレートは市販品である。

【0017】〔化3〕で表される他のオキシランは、置換基 R' にフェナート基、例えば $CH_2=CH-\Phi-O-(CH_2)_s-$ または $F-CH=CH-CO-\Phi-O-(CH_2)_s-$ を含み、次の反応:

$CH_2=CH-\Phi-O^- K^+ + GOT, \rightarrow CH_2=CH-\Phi-O-G+T, O^- K^+$ または $F-CH=CH-CO-\Phi-O^- K^+ + GOT, \rightarrow F-CH=CH-CO-\Phi-O-G+T, O^- K^+$ 式中 G はグリシジルを示し、 T, O は極めて良好な脱離基であるトシリート基を示す、に従ってグリシジルトシリートにフェナートを求核置換反応させることにより調製することができる。

【0018】〔化3〕で表される他のオキシランは、置換基 R' にカルボキシレート基、例えば $CH_2=CH-\Phi-CO-O-(CH_2)_s-$ または $\Phi-CH=CH-CO-O-(CH_2)_s-$ を含み、その調製は、次の反応式:

$CH_2=CH-\Phi-COCl + GOH \rightarrow CH_2=CH-\Phi-CO-O-G + HCl$

に従って対応するカルボン塩化物を用いて、グリシジルのアルコール官能基をエステル化することにより行うのが好ましい。

【0019】〔化2〕で表されるオキシランには、市販

品のメチルグリシジルエーテルおよびメチルオキシランが含まれる。

【0020】他のオキシランは、基 R' が $-CH_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-SO_2-$ の型であり、ジグリム中で異性化するテトラフルオロエタンスルフトンに AgF を付加した生成物をエビプロムヒドリンと作用させて得ることができる。形成された $AgBr$ を除去し所望のオキシランを蒸留して得る。同様に、 R' が $-CH_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)-$ 、 $-SO_2-$ のオキシランを対応する環状スルフトンから得る。

【0021】 R' が $-CH_2-$ 、 $-C-(SO_2-CF_3)-$ 、 M' であるオキシランはピリジン中で銀ビス(トリフルオロメチルスルホニル)メチリドにエビプロムヒドリンを作用させて得ることができる。形成されたピリジニウム塩を陽イオン M の塩で処理し、ピリジンを含まず置換基 R' を有する所望のオキシランを得ることができる。 M の塩は、例えば、リン酸塩またはカルボン酸塩でよい。この種類のオキシランはアルゴン下のグローブボックス中に保存すべき吸湿性生成物である。

【0022】バンデンベルグ重合は異種環化合物の環を開裂させることにより重合させる配位重合である。この重合は開始剤と共開始剤(co-initiator)を含む触媒の存在下に単量体を反応させることからなる。開始剤はトリアルキルアルミニウム、特にトリエチルアルミニウムまたはトリブチルアルミニウムの種類の化合物、ジアルキル亜鉛またはジアリール亜鉛、特にジエチル亜鉛またはジフェニル亜鉛の種類の化合物のような有機金属化合物から選択する。共開始剤は一般に水であり、さらに媒体には希釈剤としてジエチルエーテルを追加して含むことがある。開始剤と共開始剤とのモル比は約2が好ましい。例えば、アセチルアセトンのようなキレート剤を、反応媒体に追加して導入するのが有利である。温度は50℃～60℃に、例えば、約24時間、熱による方法で二重結合の遊離基反応を防止するために、維持するのが好ましい。

【0023】バンデンベルグ型の重合方法により重量平均分子量が20,000より大きい共重合体を得ることができる。

【0024】しかし、形成される鎖はすべてが同一の組成ではない。重合の最終段階で形成された鎖は、反応の最初の段階で形成される鎖に比べて、エチレンオキシドから誘導された $-CH_2-CHR'-O-$ および $-CH_2-CHR'-O-$ 単位よりも低分子量であり高割合のこれらの単位が含まれる。このことは一層高い架橋の程度が必要な一層短い鎖が、一層多量の架橋官能基 $-CH_2-CHR'-O-$ を含むものである点で有利である。さらに、架橋官能基 $-CH_2-CHR'-O-$ は極めて反応性で架橋により反応させるのが好ましいとともに若干の官能基を、例えば、電気化学的装置の反応性要素と、共重合体がイオン導電性物質の調製に用いられる場

合に、その後の段階で反応させることができる。

【0025】本発明の共重合体は特にイオン導電性物質を調製するのに有用である。

【0026】本発明のイオン導電性物質の調製のために、本発明の重合体の中でエチレンオキシドから誘導した単位および $-CH_2-CHR'-O-$ 単位に加え、 $-CH_2-CHR'-O-$ 単位を含むもの、例えば、約2～約30モル%の $-CH_2-CHR'-O-$ 単位を含むものを用いることができる。 $-CH_2-CHR'-O-$ 単位と同様に、これらの $-CH_2-CHR'-O-$ 単位の存在により、エチレンオキシド単位に固有の共重合体の結晶化度を低下させ、したがって、物質の導電性を改良することができる。しかし、 $-CH_2-CHR'-O-$ 単位の一部を $-CH_2-CHR'-O-$ 単位で置換することにより架橋核を構成する炭素-炭素二重結合の数を制限することができる。この最適化は20,000より大きい数平均分子量を有する共重合体を架橋に用いるのが好ましいことから特に容易に行うことができる。

【0027】実施例によれば、本発明のイオン導電性物質には本質的に本発明の共重合体の溶液中で容易に分離することができるイオン性化合物が含まれる。架橋する前の共重合体、あるいは架橋した重合体に導入するイオン性化合物をイオン導電性固形重合体型物質として通常用いるイオン性化合物中から選択する。実施例には、イオン性化合物 $(1/aA)^+Y^-$ を記載し式中 A^+ は陽子、金属陽イオン、アンモニウム、アミジニウムまたはグアニジニウム型の有機陽イオンを示し、 a は A^+ 陽イオンの価数であり； Y^- は非局在化電子電荷(electronic charge)を有する陰イオン、例えば、 Br^- 、 ClO_4^- 、 AsF_6^- 、 $R_fSO_3^-$ 、 $(R_fSO_2)_2N^-$ 、 $(R_fSO_2)_3C^-$ 、 $C_6H_{(6-x)}-(CO(CF_3SO_2)_2C^-)$ 、または $C_6H_{(6-x)}-(SO_2(CF_3SO_2)_2C^-)$ 、を示し、式中 R_f はペルフルオロアルキルまたはペルフルオロアリル基を示し、 $1 \leq x \leq 4$ である。イオン性化合物はリチウム塩、さらに特に、 $(CF_3SO_2)_2N^-Li^+$ 、 $CF_3SO_3^-Li^+$ 、化合物 $C_6H_{(6-x)}-[CO(CF_3SO_2)_2C^-Li^+]$ 、で x が1～4であり、好ましくは $x=1$ または2のもの、化合物 $C_6H_{(6-x)}-[SO_2(CF_3SO_2)_2C^-Li^+]$ 、で x が1～4であり、 $x=1$ または2のものが好ましい。これらの塩相互のまたは他の塩との混合物を用いることができる。塩の混合物の例には、次のものが含まれる：種々の割合の、 $(CF_3SO_2)_2N^-Li^+$ および $CF_3SO_3^-Li^+$ または $(CF_3SO_2)_2N^-Li^+$ および $C_6H_{(6-x)}-[CO(CF_3SO_2)_2C^-Li^+]$ 、ただし $(CF_3SO_2)_2N^-Li^+$ の20～40重量%を含むのが好ましい。フィルムの形態の場合がある共重合体を、選択したイオン性化合物の溶媒溶液に浸漬することにより、イオン性化合物を共重合体に組み込むことができ

る。；その後溶媒を除去し組み込んだイオン性化合物の量をイオン性化合物の結合後の重合体の重量の増加により決定する。変更例として、共重合体とイオン性化合物を含む溶液からフィルムを製造することによりイオン性化合物を重合体に組み込むことができる。

【0028】他の例では、本発明のイオン導電性物質は本質的に本発明の共重合体からなり、不飽和を含むイオン性化合物を $-CH_2-CHR'-O-$ 単位で共架橋(c o-cross-linking)することにより基 R' にグラフトさせることができる。この場合、約2〜約10モル%の $-CH_2-CHR'-O-$ を含む本発明の共重合体を用いるのが好ましい。基 R' 上にグラフトさせることができる適切なイオン性化合物には、国際公開第W093/16988号明細書に記載されているイオン性基を有する過ハロゲン化スルホンの誘導体、例えば、種類 $CH_2=CH-CH_2-(CF_2)_2-SO_3M'$ 、 $CH_2=CH-CH_2-O-CF(CF_3)_2-SO_3M'$ および $CH_2=CH-CF(CF_3)_2-SO_3M'$ が含まれる。式中 y は $0 \leq y \leq 4$ 、好ましくは $1 \leq y \leq 3$ 、 M' は陽子、金属陽イオン、さらに特に一価金属の陽イオンまたは有機陽イオンを示す。金属陽イオンには、アルカリ金属のものが特に好ましい。有機陽イオンには、アンモニウム陽イオン、グアニジニウム陽イオンおよびアミジニウム陽イオンが含まれ、前記有機陽イオンはできれば四級化したものが好ましい。特に、 $[CH_2=C(CH_2-CO-C(SO_2-CF_3)_2)]^+Li^+$ 、 $[CH_2=C(CH_2-CO-C(SO_2-CF_3)_2)]^+Li^+$ 、 $[CH_2=CH-CH_2-CO-C(SO_2-CF_3)_2]^+Li^+$ 、 $[CH_2=CH-CH_2-SO_2-C(SO_2-CF_3)_2]^+Li^+$ 、 $[CH_2=CH-SO_2-C(SO_2-CF_3)_2]^+Li^+$ 、 $[CH_2=CH-\Phi-SO_2-C(SO_2-CF_3)_2]^+Li^+$ 、 $[CH_2=CH-\Phi-CO-C(SO_2-CF_3)_2]^+Li^+$ のようなビス(トリフルオロメチルスルホニル)メチリドの塩が挙げられる。

【0029】さらに他の例では、イオン導電性物質は本質的に $-CH_2-CHR'-O-$ 単位を含む共重合体からなり、基 R' にはビス(トリフルオロメチルスルホニル)メチリド $-C(SO_2-CF_3)_2$ 、 M または種類 $-CH_2-O-(CF_2)_y-CF(CF_3)_2-SO_3X'$ のペルフルオロスルホニル基が含まれ、式中 X' はOHまたはOMを示し、 M は一価金属またはアンモニウム、アミジニウムもしくはグアニジニウム型の有機基を示す。次に $-CH_2-CHR'-O-$ 単位は2つの機能を満足する。一方では、これらの基は高分子溶媒と鎖の規則性を、さらに結果として結晶化度を減少させ；他方では、共重合体に陽イオン性単軸イオン導電特性を付与する。 X' がハロゲン原子を示す $-CH_2-O-(CF_2)_y-CF(CF_3)_2-SO_3X'$ 基において、同様の結果を得ることができ；この場合においては

得られた共重合体を種類 MOH 、 M_2CO_3 、 M_3PO_4 、または M のトリアルキルシリノレートであり、ただし M はペルフルオロスルホネート陰イオンと関連させようとする陽イオンである塩基で処理するだけで十分である。

【0030】イオン導電性物質を調製するために、もちろん所望の場合、本発明の共重合体にイオン種を導入する上述の異なる手段を、組み合わせることができる。

【0031】一般的に置換基 R' 、および特にグリシジルアクリレートまたはメタクリレート置換基の遊離基架橋反応中の高い反応性により、イオン導電性物質を調製するのに用いる本発明の共重合体は、溶媒または可塑剤を用いずに、あるいは10重量%未満の溶媒または可塑剤含量でイオン導電性物質を用いる場合架橋の点を制限するために、約1モル%未満、好ましくは0.05〜1モル%の $-CH_2-CHR'-O-$ 単位を含むのが好ましい。架橋点の数が高くなりすぎると架橋により得られた重合体が固くなりすぎ、結果として架橋した共重合体の導電性が減少する。しかし、イオン導電性物質が例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、DMSO、アセトニトリル、ジメトキシエタンまたはそれらの混合物のような溶媒により膨潤する膜の形態で用いられ、例えば電解質を構成する場合、5〜10モル%の $-CH_2-CHR'-O-$ 単位を共重合体に結合させることができる。さらに、 $-CH_2-CHR'-O-$ 単位を、不飽和を含むイオン性塩と架橋させる場合、これらの単位のモル比を3〜5%にするのが好ましい。

【0032】イオン導電性物質をフィルムの形態で用いる場合、用いる共重合体は架橋する前にフィルムに転換させ電気化学システムに導入するために若干の機械的性質を有するのが望ましい。この場合、好ましくは20,000より大きな、さらに好ましくは100,000より大きな数平均分子量 M_n を有する本発明の共重合体を用いるのが望ましい。

【0033】もちろん、本発明のイオン導電性物質は先に記載した可塑剤、安定化剤、等のような、イオン導電性物質で通常用いられる添加剤を、得ようとする最終的特性によって、追加して含ませることができる。

【0034】本発明のイオン導電性物質は、共重合体およびイオン性化合物またはイオン性置換基を有する共重合体からなり、固形重合体電解質または電極の材料として用いることができる。結果として、本発明の目的には電気化学的電池を提供することが含まれ、電極および/または少なくとも1つの複合形態の電極を分離させる電解質が本発明のイオン導電性物質を含む。特定の例では、電極を分離する電解質が本発明のイオン導電性物質を含む膜であり、適切な溶媒、例えば、エチレンカーボネート/プロピレンカーボネートの約1/1の重量比混合物を添加することにより可塑化する。

【0035】本発明の共重合体およびイオン導電性物質

は再充電可能なあるいは再充電不可能なアルカリ金属を用いた電気化学的発生機用として有用である。かかる発生機は負電極および正電極を含みこれらが固形重合体電解質により分離され、固形重合体電解質は本発明の共重合体を含む。かかる発生機では、電極が複合形態である場合、さらに導電性結合剤として作用する本発明のイオン導電性物質を含むことがある。この特定分野の用途では、本発明の共重合体は電気化学反応に干渉することがある数種のものが含まれるという事実から特に興味がある。実際には、得られた高い平均分子量が反応性末端の数

【0036】共重合体およびイオン導電性物質はさらに、他の電気化学システム、例えば、エレクトロクロムシステム、光変調用システム、膜ピックアップにおける選択膜または基準膜調製用システムで有用である。

【0037】次に、本発明の例示を挙げるが、この範囲に限定されるものではない。

【0038】実施例では、配位重合をパールインスツルメントカンパニーにより販売されている、0.3~8リッターの容量を有する混合装置およびボトムから混合物を移すことができるボトム弁を備える、市販のステンレス鋼 Parr (レジストレーションナンバー) 反応器中で実施した。移し替え操作はすべて、酸素を含まないアルゴンまたはよく乾燥させた窒素を用いた不活性ガス雰囲気下に実施した。内部をガラスで被覆した反応器を用いることもできる。

【0039】それぞれの実施例では、用いる反応器を次のように予め乾燥した。200mlの乾燥トルエンを減圧下に導入し、その後反応器を150℃で30分間加熱し、さらにトルエンを熱いうちにボトム弁から除去した。その後吸入排出を減圧下に約10分間行い、次にヘプタン中に 5×10^{-3} モル/リッターの有機金属開始剤を含む20mlの溶液を吸引により導入した。次いで反応器を120℃で20分間加熱し、その後熱いうちに空にして10分間25Paの減圧下に維持した。

【0040】エチレンオキシドを蒸留し、さらに他の単量体ならびに溶媒を用いる前に分子篩上で乾燥してその水分値を100ppm未満にし、前記含量をカールフィッシャーの方法により確認した。

【0041】これらの予備精製方法は大きな平均分子量の、好ましくは20,000~100,000 およびそれ以上の共重合体を得るのに極めて重要であることがわかった。

【0042】

【実施例】

実施例 1

1.775gのトルエン、101.6gのメチルグリシジルエーテル、23.6gのグリシジルメタクリレート、および292.3gのエチレンオキシドを反応器に添加した。単量体の導入前に、-5℃~-2℃の温度で、6.2mlのアセチルアセトンを125mlのトリイソブチルアルミニウム、100mlのエチルエーテルおよび1.1gの水に緩徐に添加することにより、重合開始剤をインシトゥで形成した。重合は24時間継続した。

【0043】RMNによる陽子の分析は、CD、CN中で共重合体の溶液について行い、これにより共重合体のエチレンオキシド(OE)単位およびメチルグリシジルエーテル(MGE)単位の含量を決定することができた。このようにして決定した共重合体の組成は、モル%で：93%エチレンオキシド、6.5%メチルグリシジルエーテルおよび0.5%グリシジルメタクリレートである。

【0044】得られた共重合体には、2重量%のベンゾイルペルオキシドを添加し、その後アセトニトリルに溶解した。得られた粘性溶液を脱気し分注して60 μ mの厚さの膜を形成させた。その後アセトニトリルを減圧下に蒸発させ共重合体の膜を70℃に30分間加熱して架橋させた。次に、膨潤した膜をソックスレー(Soxhlet)を用いて洗浄し、さらに非架橋鎖に対応する、約8%の質量欠損を確かめた。低温で洗浄して十分に非架橋鎖を除去した。共重合体について決定された可溶性物の量は基R'の代わりにアリル基性二重結合を含む類似共重合体で通常観察されるものの量より明らかに少ない。

【0045】非架橋共重合体の示差熱測定DSCによる分析をネッチ(NETZCH)により販売されているステーションSTA 409において行った。結果は最初の洗浄後2つの37℃および49℃に吸熱溶融ピーク、-63℃のガラス転移温度T_g、およびほぼ30%の結晶化度の割合が認められた。これらの結果は共重合体の組成が完全には統計的でなく3,000~4,000 g/モル程度の長い配列のポリオキシエチレンを含むことを示した。試料を融解し硬化させた後の、第2走査は41℃の溶融ピークを示したにすぎない。架橋後の、非洗浄膜は広い溶融ピークを有し、ほぼ20%の結晶化度の比および-59℃のT_gを有した。

【0046】200 μ mの厚さを有する試験片について行った延伸試験は930%の破断までの伸びを示す。比較すると、位置 α 、 ω にグリシジルメタクリレート単位官能基を有する2,000の質量を有するポリ(オキシエチレン)の遊離基重合により得られた網状構造は370%を超えない破断までの伸びを有する。

【0047】重合体電解質を上述のようにして得た洗浄膜に塩(CF₃SO₃Na、N⁺Li⁻)を結合させることにより調製した。塩は膜をアセトニトリル中の塩濃縮溶液で膨潤させ、溶媒を蒸発させることにより膜に結合させた。膜に結合した塩の量は膜の重量差により決定した。塩濃度は比O/Li、すなわち塩濃度に対する溶媒和単位の濃度の比により与えらる。測定は、4種の組成

物について、25～80℃で行った。結果を次の表1に示す。

【0048】

【表1】

番号	O/Li	Tg ℃	結晶相	導電率 S/cm
1	6	-38	なし	10 ⁻⁵ 50℃
2	11	-42	なし	10 ⁻⁴ 80℃
3	13	-44	なし	10 ⁻⁵ 28℃
4	25	-54	なし	10 ⁻⁴ 60℃

室温で最高の導電性を示す試料は試料番号3である。試料番号2および4は一層高い温度で最高の導電性を示す。

【0049】実施例2

エチレンオキシド、メチルグリシジルエーテルおよびグリシジルメタクリレートの共重合体を調製した。

【0050】8gのエチレンオキシド、2gのメチルグリシジルエーテルおよび0.4gのグリシジルメタクリレートをそれぞれ84.5%、13%および2.5%のモルの割合で、300mlの反応器に添加した。

【0051】20mlのトルエン、2.6mlのトリブチルアルミニウム、2mlのエーテルおよび0.13mlのペンタンジオンを含む開始剤混合物を室温のグローブボックスで調製し、その後反応器に添加した。次いで、反応を48時間継続した以外は実施例1の方法を繰り返した。

【0052】得られた共重合体は93モル%のエチレンオキシド、6.4モル%のメチルグリシジルエーテルおよび0.6モル%のグリシジルメタクリレートを含んでいた。

【0053】DSC分析の結果は51℃で熔融するX=0.32の結晶化度比を有する相の存在を示した。非晶質相はほぼ-60℃のTgを有する。

【0054】共重合体は種々の量の塩 $[(CH_2=C(CH_3)-CO-C(SO_2-CF_3))_n]^- Li^+$ および、ベンゾイルペルオキシドの存在下に、架橋した。比O/Li=14では、35℃で10⁻⁵S/cmおよび65℃で10⁻⁴S/cmの一層高い導電率が認められた。

【0055】実施例3

80mlのトルエン、1モル/リッターのトリエチルアルミニウムを含む1.04mlの溶液、0.8mlのエーテルおよび0.052mlのペンタンジオンを含む開始剤混合物をグローブボックスで調製し、その後0.3リッターの反応器に添加し50℃に加熱した。次いで、9.2gのエチレンオキシド、置換基R'=-CF₂-CF₂-SO₂Fを有する1.9gのオキシランおよび0.4gのグリシジルメタクリレートをそれぞれ94.8%、3.94%および1.26%のモル比の割合で、篩により反応器に添加した。次に反応混合物を60℃に加熱しその温度に72時間維持した。得られた共重合体は3種の前記単量体をそれぞれ次のモル割合：95.9%、2.9%および1.2%で含んでいた。

【0056】得られた共重合体を次にアセトニトリルの溶液に配置し、リチウム(CH₃)₂-Si-O⁻Li⁺ 50

のトリメチルシラノレートの化学量論的当量、すなわち0.61gで処理した。この塩は次の反応：

$(CH_3)_3Si-O^- Li^+ + -CF_2-CF_2-SO_2F \rightarrow -CF_2-CF_2-SO_3^- Li^+ + (CH_3)_3Si-F$ により置換基R'のフッ化物官能基と量的に反応する。

【0057】フルオロトリメチルシランを17℃で沸騰させ簡単に除去する。

【0058】2段階方法により反応をトルエン中で行いリチウムの塩を不溶物として得た。このようにして得た共重合体は高分子鎖と結合する塩官能基(salt function)を有する。

【0059】大きな表面膜を実施例1と同一の方法で調製し、切断して多数の試料を作成した。

【0060】実施例4

種々に処理した実施例3の膜の試料について導電率を測定した。

【0061】a)実施例3で得た試料

イオン導電率は室温で10⁻⁵S/cm、60℃で10⁻⁵S/cm、95℃で10⁻⁴S/cmに達する。熱分析は42℃の融点を有するほぼ40%の結晶化度の比を示す。

【0062】b)実施例3の膜を、アセトニトリル中の(CF₃SO₂)₂N⁻Li⁺の希釈溶液で処理し、少量の前記塩を比O/Li=100に対応させて固定した。かかる処理により本質的に陽イオン性が残る導電率(約60℃で10⁻⁴S/cm)の重大な増加が起こる。

【0063】c)実施例3の膜を、アセトニトリルの20重量%を添加することにより膨潤させた。導電率は25℃で3×10⁻⁴S/cmさらに55℃で10⁻³S/cmに達する。

【0064】実施例5

実施例3の共重合体のメタクリレート基は金属リチウムのようなアルカリ金属の存在下に攻撃されやすい官能基(vulnerable function)を含み、この、基はリチウム電池の長命に影響を及ぼすことがある。結果として、塩(CF₃SO₂)₂N⁻Li⁺を実施例3の架橋共重合体(比O/Li=14)に結合させることにより調製した試料の80℃における電気化学的安定性を白金およびニッケルの微小電極上でサイクリックボルタンメトリーを用いることにより試験した。白金の微小電極について得られたボルタングラムは合金および金属間化合物がリチウムと白金との間に形成され、Li/Li⁺に対する+4

ボルトまでの酸化安定性を示す。

【0065】ニッケルの微小電極についての研究はリチウムが堆積しその後酸化中の戻り掃引 (return sweep) 中にそれが再溶解することを示す。これらの条件下に、メタクリレートにより提供された少量のエステル官能基は重合体電解質の電気化学的安定性を修飾しなかった。

【0066】実施例 6

エチレンオキシド、メチルグリシジルエーテルおよびメチルメタクリレートの共重合体を調製した。

【0067】319.2gのエチレンオキシド、78.3g のメチルグリシジルエーテルおよび 2.1gのグリシジルメタクリレートをそれぞれ88.9%、10.9%および 0.2%のモル割合で、8リッターの反応器に添加した。

【0068】2リッターのトルエン、トルエン中で25% (1.9M)の濃度のトリエチルアルミニウムの54ml、100mlのジエチルエーテル、0.9gの水および5.0gのアセチルアセトンを含む開始剤混合物を室温の不活性雰囲気下で調製し、その後反応器に添加した。重合を20時間行った。

【0069】50 μ mの厚さのフィルムを得られた共重合体および30/1のO/Li比の塩(CF₃SO₂)₂NLi、ならびに重合体の2%の割合のベンゾイルペルオキシドを用いて作成した。この重合体を80℃で6時間加熱することにより架橋した。次いで測定された導電率は60℃で3 $\times 10^{-4}$ S/cmである。この導電率の値はメタクリレートで架橋した場合の機械特性が増加したにもかかわらず、同じ割合のエチレンオキシドおよびメチルグリシジルエーテルだけからなる共重合体を用いて同じ条件下に測定した導電率とほぼ等しい(10%未満)。

【0070】この架橋フィルムについての透過性試験はミットヨ(Mitutoyo)の半球型チップモデル101-119を備えたマイクロメータモデル543-180により行った。20MPaの圧力は、2重量%のベンゾイルペルオキシドを用いて反応させることにより2モル%の架橋アリルグリシジルエーテルを含む試料について8MPaの圧力で得られる

透過性と同一の透過性を得るのに必要であることを観察した。

【0071】イガクルー-651 (レジストレーションナンバー)を用いて、重合体の0.1重量%の割合でベンゾイルペルオキシドを置換することにより室温でこの共重合体を架橋することができ、架橋を、40~50マイクロワット/cm²の出力を用いて、254nmの波長の紫外線光に20秒間暴露することにより行った。この試料の機械抵抗、およびその導電特性は、他の架橋の方法で得られるものとはほとんど異なっていない。

【0072】実施例 7

実施例1の共重合体を30/1のO/Li比で塩(CF₃SO₂)₂NLiを含む30ミクロンの厚さのフィルムの形態で調製した。このフィルムは22ミクロンのリチウム負極およびニッケル上に装着した1cm²あたり6クーロンの容量を有する酸化バナジウムを基とした複合正極を含む発生機中に配置する。また正極は導電性の添加剤、約5重量%の割合のシャウィニガンブラック(Shawinigan black)および93モル%のエチレンオキシドと7モル%のメチルグリシジルエーテルからなり、さらに30/1のO/Li比で(CF₃SO₂)₂NLi塩をも負荷した重合体電解質を含む。電気化学的電池を減圧下に85℃で加圧することにより組立てる。その活性表面は3.86cm²である。この電池を60℃でC/8の放電速度(8時間放電した)で反復使用しさらにC/12で充電する場合、100回より多くの数のディープ放電/充電サイクルを、使用したことによる実質的損失がなく、すなわち最初の10サイクルで処理した後に観察される10%未満の損失なしに得ることができる。この挙動は適合すると考えられる、アリルグリシジルエーテルの種類、架橋性官能基を含まない電解質で観察されるものと同一である。したがって、この実施例により、低い利用率の、グリシジルメタクリレート型の官能基を架橋後に、本発明で調製した共重合体電解質を用いる場合、電気化学的にリチウム発生機に適合させることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 ジャンーイブ サンシェ
フランス国 38330 サンーティスミエ
シュマン ド シャルトリューズ 781
ル シャブー

(72)発明者 ジャネット ルサール
カナダ国 ジェイ4エム 1ブイ5 ケベ
ック ロングイル バルレイ 1568
(72)発明者 ミッシェル ゴティエール
カナダ国 ジェイ5アール 1イー6 ケ
ベック ラ プレリ サンーティニャス
237

* NOTICES *

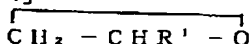
JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The degree type to which a chain serves as ethylene oxide and/or propylene oxide from a $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ unit and/or a $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$ unit, and a $-\text{CH}_2-\text{CHR}_1-\text{O}-$ unit fundamentally [** 1]



It is a copolymer with the permuted oxirane which is come out of and shown, and is the inside of a formula, and R1. A $\text{CHR}_3 = \text{CR}_2 - \text{X} - \text{O} - (\text{CH}_2)_n$ radical is shown and it is the inside of this formula, and R2. CH_3 By or H R3 H, F, phi or phi- $\text{CH}=\text{CH}$, and X is $[\text{n}]$ $0 \leq n \leq 4$ in an electronic attraction nature machine. Furthermore, it is a substituent R1. Copolymer of the ethylene oxide and/or propylene oxide which are characterized by the ability to make it change from one unit to other units, and a permutation oxirane.

[Claim 2] Number average molecular weight is to 20,000 or more and especially a pan. Copolymer according to claim 1 characterized by being 100,000 or more.

[Claim 3] The copolymer according to claim 1 characterized by choosing X from the group which consists of CO, phi, and phi-CO.

[Claim 4] Free radical R1 phi- $(\text{CH}=\text{CH})_2-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-$, $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-$, $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{phi}-\text{O}-(\text{CH}_2)-$, $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{phi}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)-$, The copolymer according to claim 3 characterized by choosing from the group which consists of phi- $\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)-$, F- $\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{phi}-\text{O}-(\text{CH}_2)-$, and $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-$.

[Claim 5] - The copolymer according to claim 1 with which the content of a $\text{CH}_2-\text{CHR}_1-\text{O}-$ unit is characterized by 0.05-10-mol being %.

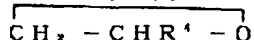
[Claim 6] A copolymer chain adds and includes a $-\text{CH}_2-\text{CHR}_4-\text{O}-$ unit, and it is the inside R4 of a formula. It is the radical which does not include a carbon-carbon double bond, and is a substituent R4. Copolymer according to claim 1 characterized by the ability to make it change from one unit to other units.

[Claim 7] Radical R4 It is $-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{p}-\text{CH}_3$ preferably from the group which consists of a group which consists of an alkyl group and an alkyl group which has 1-16 carbon atoms preferably from; alkoxy group. It is a radical. From the group which consists of the group which consists of $1 \leq m \leq 4$ and $0 \leq p \leq 20$ among $[0 \leq n \leq 4]$ a formula to a; alkyl-(perfluoro-alkyl sulfonyl) ether group It is alkyl preferably. - () [perfluoro-alkyl] ; from the group which consists of the halide ether and the alkyl-(perfluoro-alkyl sulfonate) ether of sulfonyl — screw (trifluoromethylsulfonyl) MECHIRIDO-C-(SO_2-CF_3)₂ M whose negative charge is a carbanion — the inside M of a formula — a proton or a metal cation — desirable — the cation of the metal of monovalence — Or an organic cation like an ammonium cation, a GUANIJUMU cation, or a friend JINIUMU cation is shown. The group which consists of a radical which combined the ionic permeability functional group which is alike and is brought about more to; general formula $\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CF}_2)_q-\text{CF}(\text{Cr F}_{2r+1})-\text{SO}_2\text{X}_1$ It has. By X1 in formula =F, and Cl, Br or OM Radical- CH_2 from group which consists of radical in $[0 \leq q \leq 4]$ formula-C-(SO_2-CF_3)₂ M, - $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{phi}-\text{CO}-\text{C}-(\text{SO}_2-\text{CF}_3)_2$ M, - By CH_2 s-CO-C-(SO_2-CF_3)₂ M, - $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{phi}-\text{SO}_2-\text{C}-(\text{SO}_2-\text{CF}_3)_2$ M, and $-(\text{CH}_2)$

s-SO₂-C-(SO₂-CF₃)₂ M M shows a proton or a metal cation among [1<=s<=16] a formula. Preferably The cation of the metal of monovalence, Or the copolymer according to claim 6 characterized by choosing from the group which consists of a radical which shows an organic cation like an ammonium cation, a guanidinium cation, or a friend JINIUMU cation.

[Claim 8] - The copolymer according to claim 6 with which the rate of a CH₂-CHR₄-O-unit is characterized by 2-30-mol being %.

[Claim 9] At least one sort of oxiranes which have the structure indicated to be ethylene oxide and/or propylene oxide by [-izing 1], and a degree type [** 2]



Inside R₁ of the formula come out of and shown Radical CHR₃=CR₂-X-O-(CH₂)ⁿ is shown, and it is the inside of this formula, and R₂. CH₃ By or H R₃ They are H, F, phi, or phi-CH=CH. X further with an electronic attraction nature machine n is 0<=n<=4, and it is R₄ to; pan. In manufacturing a copolymer by copolymerization-izing at least one sort of oxiranes which may be chosen from the radical which does not contain a cross-linking functional group The manufacture approach of the copolymer characterized by performing copolymerization-ization to the bottom of existence of the van DIN BERUGU catalyst which contains an initiator and a coinitiator at the temperature of less than 60 degrees C.

[Claim 10] Substituent R₄ From the group which consists of an alkyl group which has 1-16 carbon atoms preferably from the group which consists of an alkyl group Or from the group which consists of an alkoxy group, it is -(CH₂)ⁿ-O-(CH₂)^m-O-CH₃ especially. By the radical From the group which consists of 1<=m<=4 and 0<=p<=20 among [0<=n<=4] a formula, or the group which consists of an alkyl-(perfluoro-alkyl sulfonyl) ether group Preferably The alkyl-(halide of perfluoro-alkyl sulfonyl) ether, and from the group which consists of an alkyl-(perfluoro-alkyl sulfonate) ether group Or screw (trifluoromethylsulfonyl) MECHIRIDO-C-(SO₂-CF₃)₂ M whose negative charge is a carbanion, the inside M of a formula — a proton or a metal cation — desirable — the cation of the metal of monovalence — Or the manufacture approach of the copolymer according to claim 9 characterized by choosing from the group which consists of a radical which combined the ionic permeability functional group brought more to an organic cation like an ammonium cation, a guanidinium cation, or a friend JINIUMU cation.

[Claim 11] The approach according to claim 9 characterized by being the organometallic compound chosen from the group which an initiator becomes from the compound of a trialkylaluminium mold, dialkyl zinc, or a diaryl zinc mold compound.

[Claim 12] The approach according to claim 9 which a coinitiator is water and is characterized by diethylether existing as a diluent.

[Claim 13] The approach according to claim 9 characterized by including a chelating agent in a reaction mixture.

[Claim 14] The approach according to claim 9 characterized by maintaining temperature at 50 degrees C - 60 degrees C.

[Claim 15] It is glycidyl about the oxirane shown by [-izing 1]. Acrylate and glycidyl Approach according to claim 9 characterized by choosing from the group which consists of methacrylate.

[Claim 16] The approach according to claim 9 characterized by choosing the oxirane shown by [-izing 2] from the group which consists of methyl glycidyl ether and a methyl oxirane.

[Claim 17] The moisture and impurity content of a monomer and the solvent to be used 100 ppm Approach according to claim 9 which is the following and is characterized by the reactor further used for a polymerization reaction not containing moisture and the amount of traces of an impurity, either.

[Claim 18] A chain fundamentally per -CH₂-CH₂-O-unit and/or -CH₂-CH(CH₃)-O-unit, and -CH₂-CHR₁-O- Inside R₁ of a formula Free radical CHR₃=CR₂-X-O-(CH₂)ⁿ is shown. the inside of this formula — R₂ CH₃ or H — being shown — R₃ H, F, phi, or phi-CH=CH is shown. Furthermore X shows an electronic attraction nature machine, n is 0<=n<=4, and it is a substituent R₁. It can **, if it is made to change from one unit to other units. Furthermore, it is the inside R₄ of a -CH₂-CHR₄-O-unit and a formula. It is the radical which does not include a carbon-carbon

double bond, and is a substituent R4. Ion conductivity polymeric material characterized by consisting of a copolymer which may contain what can be changed from one unit to other units.

[Claim 19] the number average molecular weight of a copolymer — 20,000 or more — desirable — Ion conductivity matter according to claim 18 characterized by being 100,000 or more.

[Claim 20] Ion conductivity matter according to claim 18 with which a $-\text{CH}_2\text{-CHR}_1\text{-O-}$ unit content is further characterized by 0.05–1–mol being % including less than 10% of the weight of a solvent or a plasticizer.

[Claim 21] Ion conductivity matter according to claim 18 with which a $-\text{CH}_2\text{-CHR}_1\text{-O-}$ unit content is further characterized by 5–10–mol being % including less than 10 – 80% of the weight of a solvent or a plasticizer.

[Claim 22] Ion conductivity matter according to claim 18 characterized by adding and including in a copolymer at least one sort of salts which may be separated easily.

[Claim 23] Formula $(1/aA) + Y^-$ and Aa in formula + a salt A metal cation, ammonium, The organic cation of friend JINIUMU or a guanidinium mold is shown, and a is the valence of cation Aa^+ . Y^- The anion which has delocalization electron charge is shown. Preferably Br^- , ClO_4^- , AsF_6^- , RF SO_3^- , and $2 (\text{RF SO}_2) \text{N}-(\text{RF SO}_2)_3 \text{C}^-$, $\text{C}_6\text{H}_6(6-x)-(\text{CO}(\text{CF}_3 \text{ SO}_2)_2 \text{C}^-) \times$ Or $\text{C}_6\text{H}_6(6-x)-(\text{SO}_2 2 (\text{CF}_3 \text{ SO}_2) \text{C}^-) \times$ it is — inside RF of a formula Matter according to claim 22 characterized by having shown perfluoro-alkyl or a perfluoro-aryl group, and choosing from the group which is $1 \leq x \leq 4$, and which comes out and consists of a shown salt.

[Claim 24] Ion conductivity matter according to claim 18 characterized by a copolymer consisting of a bridge formation free radical reticulum carried out by the approach by the photochemistry or heat with which a chemistry initiator may exist.

[Claim 25] — R_1 of the ion compound which ****s a $\text{CH}_2\text{-CHR}_1\text{-O-}$ unit content to 3 – 5% of the weight, and includes one sort of unsaturated bonds Ion conductivity matter according to claim 18 characterized by carrying out a graft to a reactant functional group.

[Claim 26] A copolymer includes a $-\text{CH}_2\text{-CHR}_4\text{-O-}$ unit and it is R_4 of a radical. It has an ionicity radical and is a general formula further. $-\text{CH}_2\text{-O}-(\text{CF}_2)_q\text{-CF}(\text{Cr F}_{2r+1})\text{-SO}_2 \text{OM}$, ; radical- CH_2 from radical in $[0 \leq q \leq 4]$ formula- $\text{C}-(\text{SO}_2\text{-CF}_3)_2 \text{M}$, $-\text{CH}_2\text{-O-CO-}\phi\text{-CO-C}-(\text{SO}_2\text{-CF}_3)_2 \text{M}$, — By $\text{CH}_2 \text{s-CO-C}-(\text{SO}_2\text{-CF}_3)_2 \text{M}$, $-\text{CH}_2\text{-O-CO-}\phi\text{-SO}_2\text{-C}-(\text{SO}_2\text{-CF}_3)_2 \text{M}$, and $-(\text{CH}_2) \text{s-SO}_2\text{-C}-(\text{SO}_2\text{-CF}_3)_2 \text{M}$ M shows a proton or a metal cation among $[1 \leq s \leq 16]$ a formula. Preferably The cation of the metal of monovalence, Further especially The cation or ammonium cation of alkali metal, It is the ion conductivity matter according to claim 18 characterized by having chosen from the group which consists of a radical which shows an organic cation like a guanidinium cation or a friend JINIUMU cation, and making a $-\text{CH}_2\text{-CHR}_4\text{-O-}$ unit content into 2–30–mol % preferably.

[Claim 27] An electrolyte and/or at least one sort of electrodes consist of ion conductivity polymeric materials. This polymeric material contains a copolymer. A chain fundamentally per $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$ unit and/or $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-O-}$ unit, and $-\text{CH}_2\text{-CHR}_1\text{-O-}$ Inside R_1 of a formula $\text{A CHR}_3 = \text{CR}_2\text{-X-O}-(\text{CH}_2)_n\text{-radical}$ is shown and it is R_2 in this formula. CH_3 Or it is H, F, ϕ , or $\phi\text{-CH=CH}$, X shows an electronic attraction nature machine further, n is $0 \leq n \leq 4$, and it is a radical R_1 . It is ** when it is made to change from one unit to other units. if still more possible — a $-\text{CH}_2\text{-CHR}_4\text{-O-}$ unit, however free radical R_4 in a formula an ionicity radical — having — further — general formula- $\text{CH}_2\text{-O}-(\text{CF}_2)_q\text{-CF}(\text{Cr F}_{2r+1})\text{-SO}_2 \text{X}_1$ it is — By X_1 in formula $=\text{F}$, and Cl, Br or OM, radical [of $0 \leq q \leq 4$]- CH_2 from radical- $\text{C}(\text{SO}_2\text{-CF}_3)_2 \text{M}$, — By $\text{CH}_2\text{-O-CO-}\phi\text{-CO-C}-(\text{SO}_2\text{-CF}_3)_2 \text{M}$ and $-(\text{CH}_2) \text{s-SO}_2\text{-C}(\text{SO}_2\text{-CF}_3)_2 \text{M}$ M shows a proton or a metal cation among $[1 \leq s \leq 16]$ a formula. Preferably The cation of the metal of monovalence, Primary or the secondary electrochemical cell characterized by being the copolymer which was chosen further especially from the radical which is an organic cation like the cation of alkali metal or an ammonium cation, a guanidinium cation, or a friend JINIUMU cation, and which becomes these from a unit.

[Claim 28] A solid polymer electrolyte and/or at least one sort of electrodes consist of ion conductivity matter containing a copolymer. It is an electrochemical generating machine containing the negative electrode and positive electrode which are mutually separated with a solid polymer

electrolyte. A chain fundamentally per $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ unit and/or $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$ unit, and $-\text{CH}_2-\text{CHR}_1-\text{O}-$ Inside R_1 of a formula $\text{A CHR}_3=\text{CR}_2-\text{X}-\text{O}-(\text{CH}_2)_n$ -radical is shown and it is R_2 in this formula. CH_3 Or it is H. R_3 Are H, F, phi, or $\text{phi}-\text{CH}=\text{CH}$, and X shows an electronic attraction nature machine further. n is $0 \leq n \leq 4$, and is a substituent R_1 . It can **, if it is made to change from one unit to other things. if still more possible — a $-\text{CH}_2-\text{CHR}_4-\text{O}-$ unit, however free radical R_4 in a formula an ionicity radical — having — further — general formula $-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CF}_2)_q-\text{CF}(\text{Cr F}_{2r+1})-\text{SO}_2 \text{X}_1$ it is — From X_1 in formula $=\text{F}$, Cl, Br or OM, and the group that consists of a radical of $0 \leq q \leq 4$ Radical $-\text{CH}_2-\text{C}-(\text{SO}_2-\text{CF}_3)_2 \text{M}$, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{phi}-\text{CO}-\text{C}-(\text{SO}_2-\text{CF}_3)_2 \text{M}$, — By CH_2 $-\text{CO}-\text{C}-(\text{SO}_2-\text{CF}_3)_2 \text{M}$, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{phi}-\text{SO}_2-\text{C}-(\text{SO}_2-\text{CF}_3)_2 \text{M}$, and $-(\text{CH}_2)$ $-\text{SO}_2-\text{C}-(\text{SO}_2-\text{CF}_3)_2 \text{M}$ M shows a proton or a metal cation among $[1 \leq s \leq 16]$ a formula. Preferably The cation of the metal of monovalence, The electrochemical generating machine characterized by being the copolymer which was chosen further especially from the radical which is an organic cation like the cation of alkali metal or an ammonium cation, a guanidinium cation, or a friend JINIUMU cation, and which consists of these units.

[Claim 29] The generating machine according to claim 28 characterized by being the ion conductivity matter which the electrolyte plasticized by addition of a solvent.

[Claim 30] The system for adjusting an electrochromic system, light modulation, the selection film in film pickup, or the criteria film In preparing by the ion conductivity polymeric material containing a copolymer fundamentally per $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ unit and/or $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$ unit, and $-\text{CH}_2-\text{CHR}_1-\text{O}-$ Inside R_1 of a formula $\text{A CHR}_3=\text{CR}_2-\text{X}-\text{O}-(\text{CH}_2)_n$ -radical is shown. inside R_2 of a formula CH_3 or H — it is — R_3 They are H, F, phi, or $\text{phi}-\text{CH}=\text{CH}$. If X shows an electronic attraction nature machine, is $0 \leq n \leq 4$ and is still more possible, furthermore, a $-\text{CH}_2-\text{CHR}_4-\text{O}-$ unit, Machine R_4 in a formula It has an ionicity radical and is a general formula further. — It is $\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CF}_2)_q-\text{CF}(\text{Cr F}_{2r+1})-\text{SO}_2 \text{OM}$. ; radical $-\text{CH}_2$ from group which consists of radical in $[0 \leq q \leq 4]$ formula $-\text{C}-(\text{SO}_2-\text{CF}_3)_2 \text{M}$, — $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{phi}-\text{CO}-\text{C}-(\text{SO}_2-\text{CF}_3)_2 \text{M}$, — By CH_2 $-\text{CO}-\text{C}-(\text{SO}_2-\text{CF}_3)_2 \text{M}$, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{phi}-\text{SO}_2-\text{C}-(\text{SO}_2-\text{CF}_3)_2 \text{M}$, and $-(\text{CH}_2)$ $-\text{SO}_2-\text{C}-(\text{SO}_2-\text{CF}_3)_2 \text{M}$ M shows a proton or a metal cation among $[1 \leq s \leq 16]$ a formula. Preferably The metal cation of monovalence, The preparation approach characterized by being the copolymer which consists of a unit chosen further especially from the radical which is an organic cation like the cation of alkali metal or an ammonium cation, a guanidinium cation, or a friend JINIUMU cation.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] It is related with using the copolymer, although this invention manufactures the electrode of the generating machine which operates using the copolymers of ethylene oxide and/or propylene oxide, and the permuted oxirane that has the functional group which is cross-linking according to at least one free radical process, those manufacture approaches and a good mechanical property, good cation conductivity, a lithium, and alkali metal like sodium, and the solid electrolyte which has good chemical compatibility.

[0002]

[Description of the Prior Art] The polymer electrolyte obtained by dissolving a salt in the solvation polymer which has a heteroatom is known. This electrolyte whose solvent is the copolymer of a polyoxyethylene or ethylene oxide is indicated by for example, the Europe patent application disclosure No. 013199 description (= the 4303748th number description of United States patent application disclosure). Especially these polymer electrolytes have an electrochemical generating machine and the system of light modulation (modulating light) (the Europe patent application disclosure No. 253713 description = the 4844591st number description of United States patent application disclosure), for example, alternative various applications, again in the field of pickup (the French country patent application No. 83.09602 description) for *****.

[0003] Various researches are done in order to promote prospective amelioration of the polymer used for preparing a polymer electrolyte. Therefore, the reactant functional group which can give a new function to a polymer was introduced. In order to improve the chemical behavior of a polymer by these new functions or to improve the mechanical property after formation, a bridge can be constructed in a polymer. For example, French country patent application disclosure 2563382nd Using a copolymer for manufacturing an electrolyte or an electrode is indicated by the number description, it gets down to it, and said copolymer is ethylene oxide unit and alkenyl radical, for example, substituent, $-O-CH=CH_2$. Or $-CH_2-O-CH_2-CH=CH_2$ Mol % of the oxirane unit permuted including the oxirane unit which has the included substituent is less than 30%. However, the amount of the partial saturation used for vinyl or aryl mold partial saturation giving not reactivity but bridge formation not much in radical polymerization is often 3-5-mol %. As a result, bridge formation of a copolymer may be gradual, the double bond to which the amount which cannot be disregarded after bridge formation did not react may remain considerably, and it may change by the electrochemical generating inside of a plane soon.

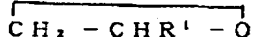
[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention Ethylene oxide and/or propylene oxide, and at least one It aims at offering a copolymer with the permuted oxirane which has the functional group which is cross-linking to a free radical process. The ion conductivity matter in which the mechanical property which was excellent as compared with the matter obtained from the known copolymer of the Pori (oxy-alkylene) mold by this is shown with a superfluous number of points glass transition temperature T_g is made to increase constructing a bridge Without decreasing ion conductivity, it can obtain, and in case said ion conductivity matter is further used as an electrolyte, it has the electrode of a generating machine, and the outstanding chemical compatibility.

[0005]

[Means for Solving the Problem] It is the object of this invention to offer the copolymer of ethylene oxide and/or propylene oxide, and the permuted oxirane that has a bridge formation sexual response function for this object. Moreover, it is also the object of this invention to offer the approach for manufacturing said copolymer. Furthermore, it is also the object of this invention to offer the ion conductivity matter containing said copolymer. Finally, it is also the object of this invention to provide various applications with the ion conductivity matter.

[0006] The copolymer of this invention is a permuted oxirane which is shown by the degree type to which a chain serves as ethylene oxide and/or propylene oxide from a $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ unit and/or a $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$ unit, and a $-\text{CH}_2-\text{CHR}_1-\text{O}-$ unit fundamentally, and is [Formula 3].



The inside of a formula, and R_1 Radical $\text{CHR}_3 = \text{CR}_2-\text{X}-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ is shown. the inside of this formula — R_2 CH_3 or H — being shown — R_3 H , F , phi , or $\text{phi}-\text{CH}=\text{CH}$ is shown. Furthermore the electronic attraction nature machine to which X can promote localization of π electron and the rate of radical polymerization is made to increase is shown, n is $0 \leq n \leq 4$, and it is a substituent R_1 . It is characterized by the ability to **, if it is made to change from one unit to other same macromolecule chains. X can be chosen from radicals like CO , phi , and $\text{phi}-\text{CO}$. Radical R_1 of $n = 1$ That it can especially quote among these preferably: $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-$, $\text{CH}_2 = \text{C}-(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-$, $\text{F}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{phi}-\text{O}-(\text{CH}_2)-$, They are $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{phi}-\text{O}-(\text{CH}_2)-$, $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{phi}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)-$, $\text{phi}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)-$, or $\text{phi}-(\text{CH}=\text{CH})_2-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-$. The permuted oxirane is chosen from glycidyl methacrylate or GURISHI dull acrylate.

[0007] When using the copolymer of this invention for preparation of a polymer electrolyte, as for the content of a $-\text{CH}_2-\text{CHR}_1-\text{O}-$ unit, less than [abbreviation 10 mol %] is desirable. Actually, it is a radical R_1 . In case the radical of a double bond especially acrylate, or a methacrylate mold constructs a bridge easily under the condition of radical polymerization and decreases the number of bridge formation nuclei further, it is desirable to restrict the content in a copolymer. When there is no polymer electrolyte slightly or it does not swell at all with a solvent, 0.05–1–mol% of the content of the $-\text{CH}_2-\text{CHR}_1-\text{O}-$ unit of a copolymer is desirable. When using a copolymer in the condition of having swollen with the solvent, a solvent content is higher than 10 % of the weight, and ten–mol% of the content of a $-\text{CH}_2-\text{CHR}_1-\text{O}-$ unit is suitable. Ethylene carbonate, propylene carbonate, DMSO, an acetonitrile, dimethoxyethane, or those mixture are suitable solvents.

[0008] An additional $-\text{CH}_2-\text{CHR}_4-\text{O}-$ unit is included in the copolymer of this invention within the chain, and it is the inside R_4 of a formula. It is the radical which does not include a carbon–carbon double bond, and is a substituent R_4 . It can be made to change from one unit to other units in the same macromolecule chain. — A $\text{CH}_2-\text{CHR}_4-\text{O}-$ unit is a substituent R_1 . The degree of crystallinity of a copolymer is decreased like the unit which it has, and the number of bridge formation nuclei is restricted. These can be added and can introduce, various functional groups, for example, ionic permeability radical.

[0009] Radical R_4 It can choose from an alkyl group, the alkyl group which has 1–16 carbon atoms preferably, and the alkyl group which has 1–8 carbon atoms preferably especially.

[0010] further — radical R_4 Alkoxy group 3, for example, $-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{p}-\text{CH}$, a radical — it is — the inside $0 \leq n \leq 4$ of a formula, $1 \leq m \leq 4$, and $0 \leq p \leq 20$ — it is —; — it can choose from $n = 1$, $m = 2$, and $0 \leq p \leq 8$ preferably.

[0011] moreover, radical R_4 an alkyl–(perfluoro–alkyl sulfonyl) ether group — it can choose further especially from the alkyl–(halide of perfluoro–alkyl sulfonyl) ether, and the alkyl–(perfluoro–alkyl sulfonate) ether. At an example, it is general formula $-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CF}_2)_q-\text{CF}(\text{Cr F}_{2r+1})-\text{SO}_2\text{X}_1$. It has. By X_1 in formula $=\text{F}$, and Cl , Br or OM M — a proton or a metal cation — desirable — the cation of the metal of monovalence — or — especially — the cation of alkali metal — or an organic cation like an ammonium cation, a guanidinium cation, or a friend JINIUMU cation — it is — the inside $0 \leq q \leq 4$ of a formula — desirable — $q = 0$ or 1 , and $0 \leq r \leq 4$ — it is $0 \leq r \leq 3$ preferably. In a desirable radical, they are radical $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{X}_1$ and $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{SO}_2\text{X}_1$. And $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{X}_1$ is contained.

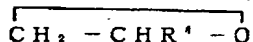
[0012] Moreover, radical R4 Negative charge can choose from the radicals which have the ionic permeability functional group brought about by the screw (trifluoromethylsulfonyl) MECHIRIDO-C(SO₂-CF₃)₂ M carbanion. In these radicals, -CH₂-C(SO₂-CF₃)₂ M, -CH₂-O-CO-phi-CO-C-(SO₂-CF₃)₂ M, -CH₂-s-CO-C-(SO₂-CF₃)₂ M, -CH₂-O-CO-phi-SO₂-C-(SO₂-CF₃)₂ M, and -(CH₂) s-SO₂-C-(SO₂-CF₃)₂ M are contained. Are 0<=s<=8 preferably, and M shows a proton or a metal cation. the inside 1<=s<=16 of a formula — They are the cation of the metal of monovalence, and an organic cation further especially like the cation of alkali metal or an ammonium cation, a guanidinium cation, or a friend JINIUMU cation preferably.

Radical-CH₂-C(SO₂-CF₃)₂ M, -(CH₂) s-CO-C-(SO₂-CF₃)₂ M, and especially -(CH₂) s-SO₂-C-(SO₂-CF₃)₂ M are desirable. The rate of these -CH₂-CHR₄-O-permutation oxirane units is to 0.5-4-mol % and a pan the case where this polymer is used by dryness. When 0.5-10-mol % is desirable and makes a polymer swell with a suitable solvent further 0.5-6-mol % is desirable.

[0013] higher than the ****, very high straw 20,000 of this invention — desirable — 100,000 the copolymer of high number average molecular weight — substituent R1 A bridge can be constructed by the existing cross-linking functional group. These cross-linking functional groups are substituents R1. Since an electronic attraction nature machine exists, activity is very high, and **** small quantity is enough as the cross-linking functional group of a copolymer. Reduction of ion conductivity can be prevented according to these descriptions by a mechanical property and a superfluous number of cross-linking functional groups glass transition temperature Tg is made to increase while permeability-proof increases considerably further for example. Furthermore, the compatibility of the electrode of a generating machine and the electrolyte containing the copolymer of this invention is improvable by combining the functional group over which high average molecular weight and small quantity (for example, less than [1 mol %]) also construct a bridge easily. Actually, it can restrict migratory [which can be diffused in a sharp cross-linking functional group or an electrode to the end functional group of a macromolecule chain in an electrode, a composite initiator, and alkali metal by this invention / like the polymer of low molecular weight / the concentration of a chemical reaction radical and migratory].

[0014] The mechanical property of the polymer of this invention is improvable with bridge formation. A thing with chemical property to the number average molecular weight Mn higher mechanically [the copolymer for electrochemical generating machines of this invention] and electrically than 20,000 is further 100,000. High one is desirable. Free radical bridge formation of these copolymers can be promptly carried out without making the increment in a mechanical characteristic into max (high mechanical flow resistance and drawing rate) and the cross-linking functional group of a further very small amount also hurting most ion conductivity by the approach by the photochemistry or heat with which a chemical initiator may exist.

[0015] The copolymer of this invention is [ethylene oxide and/or propylene oxide, at least one sort of oxiranes that have the structure of [-izing 3], and] a degree type [** 4].



At at least one sort of oxiranes which have *****, it is the inside R1 of a formula. And R4 The matter which may contain the oxirane which has above-mentioned semantics is copolymerized, and said approach is characterized by carrying out copolymerization at the temperature of 60 degrees C or less under existence of a van DIN BERUGU (Vandenberg) catalyst.

[0016] In the oxirane expressed with the [-izing 3] which can be used for preparation of the copolymer of this invention, it is glycidyl. Acrylate and glycidyl Methacrylate is contained. Glycidyl Acrylate and glycidyl Methacrylate is a commercial item.

[0017] Other oxiranes expressed with [-izing 3] are substituents R1. FENATO radical, For example, CH₂ = CH-phi-O-(CH₂)- or F-CH=CH-CO-phi-O-(CH₂)- is included. The next reaction: CH₂ = CH-phi-O-K++GOTs ->CH₂ = CH-phi-O-G+Ts O - K+ Or F-CH=CH-CO-phi-O-K++GOTs ->F-CH=CH-CO-phi-O-G+Ts O-K+ Glycidyl is shown by the inside G of a formula. Ts O can be prepared by [which show the tosylate radical which is a very good leaving group] being alike, therefore carrying out the nucleophilic substitution of FENATO to glycidyl tosylate.

[0018] Other oxiranes expressed with [-izing 3] are substituents R1. It is desirable to carry out by

esterifying the alcoholic functional group of glycidyl using the carvone chloride to which the preparation corresponds according to following reaction-formula: $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{phi}-\text{COCl} + \text{GOH} \rightarrow \text{CH}_2 = \text{CH}-\text{phi}-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{G} + \text{HCl}$ including a carboxylate radical, for example, $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{phi}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)-$, or $\text{phi}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)-$.

[0019] The methyl glycidyl ether and the methyl oxirane of a commercial item are contained in the oxirane expressed with [-izing 2].

[0020] Other oxiranes are radicals R4. - It is AgF to the tetrafluoro ethane sultone which is the mold of $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_2 \text{ F}$, and is isomerized in a jig rim. The added product can be made to be able to act with EPIBUROMUHI drine compounds, and can be obtained. Formed AgBr is removed, and a desired oxirane is distilled and obtained. Similarly, it is R4. The oxirane of $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{SO}_2 \text{ F}$ is obtained from a corresponding annular sultone.

[0021] R4 $-\text{CH}_2-\text{C}-(\text{SO}_2-\text{CF}_3)_2-\text{M}^+$ it is — in a pyridine, an oxirane can make EPIBUROMUHI drine compounds able to act on silver screw (trifluoromethylsulfonyl) MECHIRIDO, and can be obtained. The formed pyridinium salt is processed with the salt of cation M, and a pyridine is not included, but it is a substituent R4. The oxirane of the request which it has can be obtained. The salt of M is good at phosphate or carboxylate. This kind of oxirane is the hygroscopic product which should be saved all over the glove compartment under an argon.

[0022] A van DIN BERUGU polymerization is coordination polymerization which carries out a polymerization by carrying out cleavage of the ring of a different-species ring compound. This polymerization consists of making a monomer react to the bottom of existence of the catalyst containing an initiator and a coinitiator (co-initiator). An initiator is chosen from an organometallic compound like the compound of the class of the compound of the class of trialkylaluminium especially triethylaluminum, or tributyl aluminum, dialkyl zinc or diaryl zinc especially diethylzinc, or diphenyl zinc. Generally a coinitiator is water, and may add and contain diethylether in a medium as a diluent further. As for the mole ratio of an initiator and a coinitiator, about 2 is desirable. For example, it is advantageous to add and introduce a chelating agent like an acetylacetone into a reaction medium. As for temperature, maintaining is desirable in order to prevent the radical reaction of a double bond by the approach by heat at 50 degrees C - 60 degrees C for about 24 hours.

[0023] A copolymer with larger weight average molecular weight than 20,000 can be obtained with the polymerization method of a van DIN BERUGU mold.

[0024] However, the chain formed is not the presentation with the same all. Compared with the chain with which the chain formed in the culmination of a polymerization is formed in the phase of the beginning of a reaction, rather than the $-\text{CH}_2-\text{CHR}_1-\text{O}-$ and $-\text{CH}_2-\text{CHR}_4-\text{O}-$ unit guided from ethylene oxide, it is low molecular weight and these units of a high rate are included. As for this, the still shorter chain whose extent of still higher bridge formation is the need is advantageous at the point which is a thing containing much more a lot of bridge formation functional-group- $\text{CH}_2-\text{CHR}_1-\text{O}-$. Furthermore, when the reactant element of electrochemical equipment and a copolymer are used for preparation of the ion conductivity matter, it can make some functional group react in a subsequent phase, while it is desirable to make it react according to bridge formation with reactivity extremely as for bridge formation functional-group- $\text{CH}_2-\text{CHR}_1-\text{O}-$.

[0025] Especially the copolymer of this invention is useful although the ion conductivity matter is prepared.

[0026] A thing including a thing which includes $-\text{CH}_2-\text{CHR}_4-\text{O}-$ unit in polymer of this invention for preparation of ion conductivity matter of this invention in addition to unit and $-\text{CH}_2-\text{CHR}_1-\text{O}-$ unit which were guided from ethylene oxide -, about 2 [for example,], and about 30-mol % $-\text{CH}_2-\text{CHR}_4-\text{O}-$ unit can be used. - Like a $\text{CH}_2-\text{CHR}_1-\text{O}-$ unit, by existence of these $-\text{CH}_2-\text{CHR}_4-\text{O}-$ units, the degree of crystallinity of the copolymer of a proper can be reduced per ethylene oxide, therefore the conductivity of the matter can be improved. However, the number of the carbon-carbon double bonds which constitute a bridge formation nucleus can be restricted by permuting a part of $-\text{CH}_2-\text{CHR}_1-\text{O}-$ unit per $-\text{CH}_2-\text{CHR}_4-\text{O}-$. Using for bridge formation the copolymer which has larger number average molecular weight than 20,000 can perform this optimization easily especially from a desirable thing.

[0027] According to the example, an ionicity compound easily separable in the solution of the copolymer of this invention intrinsically is contained in the ion conductivity matter of this invention. It usually chooses from the ionicity compounds using the ionicity compound introduced into the copolymer before constructing a bridge, or the polymer which constructed the bridge as an ion conductivity solid polymer group substance. In an example, it is ionicity compound $(1/aA) + Y$. - It indicates. Aain formula+ Proton, The organic cation of a metal cation, ammonium, friend JINIUMU, or a guanidinium mold is shown. a is the valence of Aa^+ cation and is;Y. - Delocalization electron charge (electronic charge) The anion which it has, For example, Br^- , ClO_4^- , AsF_6^- , $RF SO_3^-$, $(RFSO_2)_2 N^-$, $3 (RF SO_2) C^-$, and $C_6H_{(6-x)}-(CO(CF_3 SO_2)_2 C^-) \times$ Or $C_6H_{(6-x)}-(SO_2 (CF_3 SO_2) C^-) \times$ It is shown. Inside RF of a formula Perfluoro-alkyl or a perfluoro-allyl group is shown, and it is $1 \leq x \leq 4$. Especially an ionicity compound to lithium salt and a pan $2 (CF_3 SO_2) N-Li^+$, $CF_3 SO_3-Li^+$ and compound $C_6H_{(6-x)} - [CO(CF_3 SO_2)_2 C-Li^+] \times x$ is 1-4. desirable — $x =$ — the thing of 1 or 2, and compound $C_6H_{(6-x)} - [SO_2 (CF_3 SO_2) C-Li^+] \times x$ — 1-4 — it is — $x =$ — the thing of 1 or 2 is desirable. Mixture with the salt of these salt mutual or others can be used. $2 (CF_3 SO_2) N-Li^+$ of the rate of :versatility that the following are contained in the example of the mixture of a salt And $CF_3 SO_3-Li^+$ Or $(CF_3 SO_2)_2 N-Li^+$ And $C_6H_4-[CO(CF_3 SO_2)_2 C-Li^+]_2$, However $(CF_3 SO_2)_2 N-Li^+$ It is desirable that 20 - 40 % of the weight is included. An ionicity compound is incorporable into a copolymer by being immersed in the solvent solution of the ionicity compound which chose the copolymer with the case of the gestalt of a film. ; The weight increase of the polymer after association of an ionicity compound determines the amount of the ionicity compound which removed and incorporated the solvent after that. An ionicity compound is incorporable into a polymer by manufacturing a film from the solution containing a copolymer and an ionicity compound as an example of modification.

[0028] At other examples, the ion conductivity matter of this invention is a radical R1 by carrying out the joint use pons (co-cross-linking) of the ionicity compound which consists of a copolymer of this invention intrinsically and includes partial saturation per $-CH_2-CHR_1-O-$. A graft can be carried out. In this case, it is desirable to use the copolymer of this invention containing about 2 - about ten-mol % $-CH_2-CHR_1-O-$. Radical R1 To the suitable ionicity compound which can turn a graft up the [international disclosure] — the derivative of the perhalogenation sultone which has the ionicity radical indicated by WO 93/No. 16988 description — For example, class $CH_2 = CH-CH_2-(CF_2)_2-SO_3 M'$, $CH_2 = CH-CH_2-O-CF(Cy F_{2y+1})-CF_2 SO_3 M'$, and $CH_2 = CH-CF(Cy F_{2y+1})-CF_2 SO_3 M'$ are contained. the inside y of a formula — $0 \leq y \leq 4$ — desirable — $1 \leq y \leq 3$ and M' — a proton and a metal cation — the cation or the organic cation of univalent metal is shown further especially. To especially a metal cation, the thing of alkali metal is desirable. An ammonium cation, a guanidinium cation, and a friend JINIUMU cation are contained in an organic cation, and if it can do, as for said organic cation, what was formed into 4 class is desirable. especially — $[CH_2 = C(CH_3-CO-C(SO_2-CF_3)_2)-Li^+]$ — $[CH_2 = C(CH_3)-C(SO_2-CF_3)_2] Li^+$, $[CH_2 = CH-CH_2-CO-C(SO_2-CF_3)_2] -Li^+$, $[CH_2 = CH-CH_2-SO_2-C(SO_2-CF_3)_2] -Li^+$, $[CH_2 = CH-SO_2-C(SO_2-CF_3)_2] -Li^+$, $[CH_2 = CH-phi-SO_2-C(SO_2-CF_3)_2] -Li^+$ and $[CH_2 = CH-phi-CO-C(SO_2-CF_3)_2] -Li^+$ The salt of screw (trifluoromethylsulfonyl) MECHIRIDO [like] is mentioned.

[0029] The ion conductivity matter consists of a copolymer which includes a $-CH_2-CHR_4-O-$ unit intrinsically in the example of further others. radical R4 **** — screw (trifluoromethylsulfonyl) MECHIRIDO- $C(SO_2-CF_3)_2 M$ — again — sowing- $CH_2-O-(CF_2)_q-CF(Cr F_{2r+1})-SO_2 X_1$ a perfluoro-sulfonyl group contains — having — inside X1 of a formula OH or OM is shown. M shows the organic radical of univalent metal or ammonium, friend JINIUMU, or a guanidinium mold. Next, a $-CH_2-CHR_4-O-$ unit satisfies two functions. On the other hand, as for these radicals, the regularity of a macromolecule solvation chain decreases degree of crystallinity as a result further, and a cation nature monopodium ion electric conduction property is given to a copolymer on; another side. X1 $-CH_2-O-(CF_2)_q-CF(Cr F_{2r+1})-SO_2 X_1$ which shows a ** halogen atom In a radical It class-MOH(s). the same result — it can obtain —; — the copolymer obtained in this case M2 CO3 and M3 PO4 Or it is the trialkyl SHIRANO rate of M, however it is enough as M just to process by the base which is the cation which it is going to relate with a perfluoro-sulfonate anion.

[0030] In order to prepare the ion conductivity matter, of course, in a request, a means by which the

****s which introduce an ion kind into the copolymer of this invention differ is combinable.

[0031] Generally especially with a substituent R1 and the high reactivity under free radical crosslinking reaction of glycidyl acrylate or a methacrylate substituent The copolymer of this invention used for preparing the ion conductivity matter When using the ion conductivity matter in less than 10% of the weight of a solvent or a plasticizer content, in order to restrict the point of bridge formation, without using a solvent or a plasticizer, it is desirable less than [abbreviation 1 mol %] and to include a 0.05–1–mol % $-\text{CH}_2-\text{CHR}_1-\text{O}-$ unit preferably. If the number of the points constructing a bridge becomes high too much, the polymer obtained according to bridge formation will become hard too much, and the conductivity of the copolymer which constructed the bridge as a result decreases. However, when it is used with the gestalt of the film which the ion conductivity matter swells with ethylene carbonate, propylene carbonate, DMSO, an acetonitrile, dimethoxyethane, or a solvent like those mixture, for example, constitutes an electrolyte, a 5–10–mol % $-\text{CH}_2-\text{CHR}_1-\text{O}-$ unit can be combined with a copolymer. Furthermore, when making a $-\text{CH}_2-\text{CHR}_1-\text{O}-$ unit construct a bridge with an ionicity salt including partial saturation, it is desirable to make the mole ratio of these units 3 – 5%.

[0032] When using the ion conductivity matter with the gestalt of a film, in order to make it convert into a film and to introduce into an electrochemistry system before constructing a bridge, as for the copolymer to be used, it is desirable to have some mechanical property. In this case, it is 100,000 preferably to a desirable bigger pan than 20,000. It is desirable to use the copolymer of this invention which has the big number average molecular weight M_n .

[0033] Of course, the ion conductivity matter of this invention can be included in addition with the final property of obtaining the additive usually used, by the ion conductivity matter [like / a plasticizer a stabilizing agent, etc.] indicated previously.

[0034] The ion conductivity matter of this invention consists of a copolymer which has a copolymer and an ionicity compound, or an ionicity substituent, and can be used as an ingredient of a solid polymer electrolyte or an electrode. As a result, providing the object of this invention with an electrochemical cell is included, and the electrolyte into which an electrode and/or the electrode of at least one compound gestalt are made to divide contains the ion conductivity matter of this invention. In a specific example, the electrolyte which separates an electrode is the film containing the ion conductivity matter of this invention, and plasticizes by [of a suitable solvent, for example, ethylene carbonate/propylene carbonate,] adding about 1/ of weight ratio mixture of 1.

[0035] a recharge is possible for the copolymer and ion conductivity matter of this invention — it is — it is — it is useful as an object for electrochemical generating machines using the alkali metal in which a recharge is impossible. As for this generating machine, these are separated by the solid polymer electrolyte including the negative electrode and a positive electrode, and a solid polymer electrolyte contains the copolymer of this invention. In this generating machine, when an electrode is a compound gestalt, the ion conductivity matter of this invention which acts as a conductive binder further may be included. For the application of this specific field, the copolymer of this invention is interested from especially the data that several sorts of things which may interfere in electrochemical reaction are contained. The average molecular weight which the high average molecular weight obtained actually decreases the number of reactant ends remarkably, and a copolymer has further gives a good characteristic mechanical property to the ion conductivity matter containing a copolymer and these copolymers, and if the important reactivity of the cross-linking functional group which exists in it is taken into consideration, this mechanical property will be improved by constructing a bridge in a small amount of cross-linking functional group.

[0036] A copolymer and the ion conductivity matter are useful in the electrochemistry system of further others, for example, an electro chromium system, the system for light modulation, the selection film in film pickup, and the system for criteria film preparation of **.

[0037] Next, although instantiation of this invention is mentioned, it is not limited to this range.

[0038] in the example, the pearl instrument company sells coordination polymerization — commercial stainless steel equipped with the bottom product valve which can move mixture from the mixed equipment and the bottom product which have the capacity of 0.3–8l. Parr — it carried out in the reactor (registration number). All moving actuation was carried out under the inert gas

ambient atmosphere using the argon which does not contain oxygen, or the often dried nitrogen. The reactor which covered the interior with glass can also be used.

[0039] In each example, the reactor to be used was dried beforehand as follows. It introduces into the bottom of reduced pressure of 200ml desiccation toluene, and is a reactor after that. It heated for 30 minutes at 150 degrees C, and further, toluene was removed from the bottom product valve, while it was hot. Inhalation blowdown is performed for about 10 minutes to the bottom of reduced pressure after that, and then it is 5×10^{-3} in a heptane. The 20ml solution containing the organic metal initiator of a mol/liter was introduced by attraction. Subsequently, reactor It heated for 20 minutes at 120 degrees C, and while it was hot after that, it was made empty and maintained under reduced pressure of 25Pa for 10 minutes.

[0040] Ethylene oxide is distilled, before using the monomer and solvent of further others, it dries on molecular sieving, and it is the moisture value. 100 ppm It was made the following and said content was checked with the Karl Fischer's method.

[0041] For these preliminary purification approaches, big average molecular weight is 20,000–100,000 preferably. And it turned out that it is very important for obtaining the copolymer beyond it.

[0042]

[Example]

Toluene of 11.775g of examples, 101.6g methyl glycidyl ether, and 23.6g Glycidyl methacrylate and 292.3g ethylene oxide were added to the reactor. before installation of a monomer — the temperature of -5 degrees C — -2 degrees C — acetylacetone of 6.2 ml 125ml triisobutylaluminum and ethyl ether of 100 ml — and — 1.1g By adding gradually in water, the polymerization initiator was formed by in situ. The polymerization was continued for 24 hours.

[0043] RMN Analysis of the proton to twist was able to be performed about the solution of a copolymer in CD₃ CN, and, thereby, the content of the ethylene oxide (OE) unit of a copolymer and a methyl glycidyl ether (MGE) unit was able to be determined. thus, the presentation of the determined copolymer — mol % — :93% ethylene oxide and 6.5% methyl glycidyl ether — and — It is 0.5% glycidyl methacrylate.

[0044] In the obtained copolymer, 2% of the weight of benzoyl peroxide was added, and it dissolved in the acetonitrile after that. The obtained viscous solution is deaerated and poured distributively and it is 60 micrometers. The film of thickness was made to form. It is made to evaporate under reduced pressure of an acetonitrile after that, and the film of a copolymer was heated for 30 minutes at 70 degrees C, and the bridge was made to construct. Next, he is Soxhlet (Soxhlet) about the swollen film. It used and washed and about 8% of mass deficiency corresponding to the chain non-constructing a bridge was confirmed further. It washed at low temperature and the chain non-constructing a bridge was fully removed. The amount of the fusibility object determined about the copolymer is a radical R1. Although usually observed with the similar copolymer which includes an allyl group nature double bond instead, it is clearly fewer than an amount.

[0045] Differential calorimetry DSC of the copolymer non-constructing a bridge Station STA 409 currently sold by NETSUCHI (NETZCH) in the analysis to depend It carried out by setting. As for the result, the rate of an endoergic melting peak, the glass transition temperature T_g of -63 degree C, and about 30% of degree of crystallinity was accepted in 2 degrees C [37] and 49 degrees C after the first washing. These results do not have the completely statistical presentation of a copolymer. It was shown that the polyoxyethylene of the long array about 3,000 – 4,000 g / mol is included. The 2nd scan after dissolving and stiffening a sample showed the 41-degree C melting peak. The non-washing film after bridge formation had the large melting peak, and had the ratio of about 20% of degree of crystallinity, and -59-degree C T_g.

[0046] 200 micrometers Drawing trial which followed the test piece which has thickness The elongation to 930% of fracture is shown. A comparison has a glycidyl methacrylate unit functional group in locations alpha and omega. Network structure acquired by the radical polymerization of Pori (oxyethylene) which has the mass of 2,000 It has the elongation to the fracture which does not exceed 370%.

[0047] It is salt (CF₃ SO₂)₂ N-Li⁺ to the washing film which obtained the polymer electrolyte as mentioned above. It prepared by making it join together. The salt made the film swell in the salt

concentrated solution in an acetonitrile, and was combined with the film by evaporating a solvent. The membranous weight difference determined the amount of the salt combined with the film. salt concentration — a ratio — the ratio of the concentration of a solvation unit to O/Li, i.e., salt concentration, — giving — ****. Measurement was performed at 25–80 degrees C about four sorts of constituents. A result is shown in the following table 1.

[0048]

[A table 1]

番号	O / Li	T g °C	結晶相	導電率 S/cm
1	6	-38	なし	10^{-5} 50°C
2	11	-42	なし	10^{-4} 60°C
3	13	-44	なし	10^{-5} 28°C
4	25	-54	なし	10^{-4} 60°C

The sample which shows the conductivity highest at a room temperature is a sample number 3. Sample numbers 2 and 4 show the conductivity highest at still higher temperature.

[0049] The copolymer of example 2 ethylene oxide, methyl glycidyl ether, and glycidyl methacrylate was prepared.

[0050] 8g Ethylene oxide and 2g methyl glycidyl ether — and — 0.4g glycidyl methacrylate — respectively — 84.5% and 13% — and — At 2.5% of a rate [a mol of], it added to the 300ml reactor.

[0051] The initiator mixture containing 20ml toluene, tributyl aluminum of 2.6 ml, the 2ml ether, and a 0.13ml 2,4-pentanedione was prepared in the glove compartment of a room temperature, and it added to the reactor after that. Subsequently, the approach of an example 1 was repeated except having continued the reaction for 48 hours.

[0052] the obtained copolymer — 93-mol % of ethylene oxide, and 6.4-mol % methyl glycidyl ether — and — 0.6-mol % of glycidyl methacrylate was included.

[0053] DSC The result of analysis showed existence of the phase which has the degree-of-crystallinity ratio of $X = 0.32$ fused at 51 degrees C. an amorphous phase — almost — It has -60-degree C Tg.

[0054] A copolymer is salt $[\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CO} - \text{C}(\text{SO}_2 - \text{CF}_3)_2] - \text{Li}^+$ of various amounts. And the bridge was constructed over the bottom of existence of benzoyl peroxide. a ratio — the still higher conductivity of 10^{-4} S/cm was accepted at 10^{-5} S/cm and 65 degrees C by 35 degrees C O/Li=14.

[0055] The 1.04ml solution containing toluene of 380ml of examples, and one mol [/l.] triethylaluminum, the ether of 0.8 ml, and 0.052ml The initiator mixture containing a 2,4-pentanedione is prepared in a glove compartment, and it is 0.3 after that. It added to the reactor of a liter and heated at 50 degrees C. subsequently, 9.2 g It has ethylene oxide and substituent R4 = $-\text{CF}_2 - \text{CF}_2 - \text{SO}_2$ F. 1.9g an oxirane — and — 0.4g Glycidyl methacrylate was added to the reactor by the screen at a rate of 94.8%, 3.94%, and 1.26% of mole ratio, respectively. Next, the reaction mixture was heated at 60 degrees C, and it maintained to the temperature for 72 hours. the obtained copolymer — said three sorts of monomers — respectively — the following mol rate: 95.9% and 2.9% — and — It contained at 1.2%.

[0056] The obtained copolymer is arranged in the solution of an acetonitrile next, and it is lithium $(\text{CH}_3)_3\text{Si-O-Li}^+$. The stoichiometric quantities of a trimethyl SHIRANO rate, i.e., 0.61g, It processed. This salt is a substituent R4 by reaction: $(\text{CH}_3)_3\text{Si-O-Li}^+ - \text{CF}_2 - \text{CF}_2 - \text{SO}_2 \text{ F} \rightarrow -\text{CF}_2 - \text{CF}_2 - \text{SO}_3 - \text{Li}^+ + (\text{CH}_3)_3\text{Si-F}$ which is a degree. It reacts quantitatively with a fluoride functional group.

[0057] A fluoro trimethyl silane is boiled at 17 degrees C, and is removed simply.

[0058] It reacted in toluene by the two-step approach, and the salt of a lithium was obtained as insoluble matter. Thus, the obtained copolymer is a salt functional group (salt functin) combined with a macromolecule chain. It has.

[0059] The big membrane surface was prepared and cut by the same approach as an example 1, and

many samples were created.

[0060] conductivity was measured about the sample of the film of an example 3 processed to example 4 versatility.

[0061] a) In a room temperature, the sample ion conductivity obtained in the example 3 reaches 10^{-5} S/cm at 10^{-6} S/cm and 60 degrees C, and reaches 10^{-4} S/cm at 95 degrees C. Thermal analysis shows the ratio of about 40% of degree of crystallinity which has the melting point of 42 degrees C.

[0062] b) the film of an example 3 — 2 (CF₃ SO₂) N-Li⁺ in an acetonitrile diluted solution — processing — said a small amount of salt — a ratio — O/Li=100 It was made to correspond and fixed. The serious increment in the conductivity (it is 10^{-4} S/cm at about 60 degrees C) in which cation nature remains intrinsically by this processing takes place.

[0063] c) The film of an example 3 was made to swell by adding 20% of the weight of an acetonitrile. Conductivity reaches a 3×10^{-4} S/cm at 25 degrees C, and reaches 10^{-3} S/cm at 55 degrees C.

[0064] This radical may affect the long life of a lithium cell including the functional group (vulnerable function) which the methacrylate radical of the copolymer of example 5 example 3 is easy to be attacked under existence of alkali metal like a metal lithium. As a result, it is salt (CF₃ SO₂) 2 N-Li⁺. The electrochemical stability in 80 degrees C of the sample prepared by making it combine with the bridge formation copolymer (ratio O/Li= 14) of an example 3 was examined by using cyclic voltammetry on platinum and the microelectrode of nickel. An alloy and an intermetallic compound are formed between a lithium and platinum, and the BORUTAN gram obtained about the microelectrode of platinum is Li/Li⁺. The oxidation stability to receiving +4 volts is shown.

[0065] A lithium accumulates and the research on the microelectrode of nickel is a return sweep under oxidation (return sweep) after that. It is shown that it remelts to inside. A small amount of ester functional group with which the bottom of these conditions was provided by methacrylate did not embellish the electrochemical stability of a polymer electrolyte.

[0066] The copolymer of example 6 ethylene oxide, methyl glycidyl ether, and methyl methacrylate was prepared.

[0067] 319.2g ethylene oxide and 78.3g methyl glycidyl ether — and — 2.1g glycidyl methacrylate — respectively — 88.9% and 10.9% — and — At 0.2% of a mol rate, it added to the 8l. reactor.

[0068] the inside of 2l. toluene and toluene — diethylether of 54ml of the triethylaluminum of 25% (1.9M) of concentration, and 100 ml, and 0.9 g The initiator mixture containing water and a 5.0g acetylacetone was prepared under the inert atmosphere of a room temperature, and it added to the reactor after that. The polymerization was performed for 20 hours.

[0069] 50 micrometers It created using the benzoyl peroxide of 2% of rate, salt (CF₃ SO₂) 2 NLi of the O/Li ratio of the copolymer which was able to obtain the film of thickness, and 30/1, and a polymer. The bridge was constructed by heating this polymer at 80 degrees C for 6 hours. Subsequently, the measured conductivity is 3×10^{-4} S/cm at 60 degrees C. The value of this conductivity is almost equal to the conductivity measured under the same condition using the copolymer which consists only of the ethylene oxide and methyl glycidyl ether of the same rate, although the mechanical characteristic at the time of constructing a bridge by methacrylate increased (less than 10%).

[0070] The translucency test about this bridge formation film is the semi-sphere mold chip model 101-119 of Mitutoyo (Mitutoyo). Micrometer model which it had 543-180 performed. 20MPa(s) Pressures are 8MPa(s) about the sample containing two-mol % bridge formation allyl glycidyl ether by making it react using 2% of the weight of benzoyl peroxide. It observed that it was required to acquire the permeability acquired by the pressure, and the same permeability.

[0071] a clothes moth — a period of treatment -651 (registration number) — using — polymer permuting benzoyl peroxide at 0.1% of the weight of a rate — a room temperature — this copolymer — a bridge can be constructed —; bridge formation — 40-50 microwatt/cm² It carried out using the output by being exposed to ultraviolet-rays light with a wavelength of 254nm for 20 seconds. The mechanical resistance and its electric conduction property of this sample hardly differ from what is obtained by the approach of other bridge formation.

[0072] The copolymer of example 7 example 1 was prepared with the gestalt of a film with a thickness of 30 microns which contains salt $(CF_3SO_2)_2NLi$ by 30/1 of O/Li ratios. This film is 1cm² with which it equipped on 22-micron a lithium negative electrode and nickel. It arranges to the generating in a plane containing the compound positive electrode based on the vanadium oxide which has the capacity of 6C of hits. moreover — from the additive of conductivity [positive electrode], the Shawinigan black (Shawinigan black) of about 5% of the weight of a rate and 93-mol % of ethylene oxide, and seven-mol % methyl glycidyl ether — becoming — further — the polymer electrolyte which carried out the load also of the 2 $(CF_3SO_2)_2NLi$ salt by 30/1 of O/Li ratios is included. It assembles by pressurizing the bottom of reduced pressure of an electrochemical cell at 85 degrees C. the activity front face — 3.86cm² it is . this cell — 60 degrees C — C/8 less than 10% of loss observed after there being no substantial loss by having used it, namely, processing the deep discharge / charge cycle of many numbers in the first 10 cycles from 100 times the case where carry out periodic duty at a discharge rate (it discharged for 8 hours), and it charges by C/12 further — nothing — it can obtain . This behavior is the same as that of what is observed with the electrolyte which does not contain the cross-linking functional group of the class of allyl glycidyl ether considered to suit. Therefore, when using the copolymer electrolyte which prepared the functional group of a glycidyl methacrylate mold of a low utilization factor by this invention after constructing a bridge according to this example, a lithium generating machine can be made to suit electrochemically.

[Translation done.]